

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)

Seiji HORIE et al.)

Group Art Unit: 1756)

Application No.: 10/606,962)

Examiner: Christopher D. Rodee)

Filed: June 27, 2003)

Confirmation No.: 4849)

For: OIL BASED INK COMPOSITION FOR)
INKJET PRINTER,)
ELECTROPHOTOGRAPHIC LIQUID)
DEVELOPER AND PRODUCTION)
PROCESS OF COLORED RESIN)
PARTICLE)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No.: 2002-190495

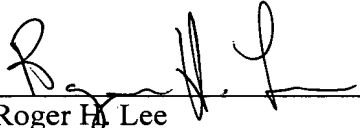
Filed: June 28, 2002.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration and/or the Application Data Sheet. Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 7, 2005

By: 
Roger H. Lee
Registration No. 46,317

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-662

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 6月28日

出願番号
Application Number: 特願2002-190495
[ST. 10/C]: [JP2002-190495]

願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

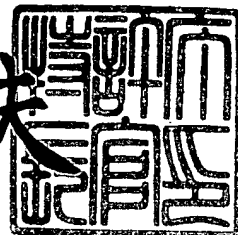
BEST AVAILABLE COPY

CERTIFIED COPY OF
SECURITY DOCUMENT

2003年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-41385

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 堀江 誠治

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 逆井 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェットプリンタ用油性インク組成物、電子写真用液体現像剤及び着色樹脂粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電率 1.5～2.0 及び表面張力 15～60 mN/m (25℃において) を有する非水溶媒中に、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体 (A) の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体 (B) の少なくとも一種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤 (P) の少なくとも一種とを加え、重合開始剤の存在下に分散重合させることにより得られる着色樹脂粒子を含有することを特徴とするインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【請求項 2】 着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択された少なくとも一種の顔料であり、着色成分が、該着色剤をポリマー被覆することにより表面処理されたものである請求項 1 記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【請求項 3】 シード粒子が、表面処理された着色成分を顔料分散剤により非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が 0.01～1.0 μ m の着色成分微粒子である請求項 1 記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【請求項 4】 体積比抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の非水溶媒中に、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体 (A) の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体 (B) の少なくとも一種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤 (P) の少なくとも一種とを加え、重合開始剤の存在下に分散重合させることにより得られる着色樹脂粒子を含有することを特徴とする電子写真用液体現像剤。

【請求項 5】 着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択される少なくとも一種の顔料であり、着色成分が、該着色剤をポリマー被覆することにより表面処理されたものである請求項 4 記載の電子写真用液体現像剤。

【請求項 6】 シード粒子が、表面処理された着色成分を顔料分散剤により非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の着色成分微粒子である請求項 4 記載の電子写真用液体現像剤。

【請求項 7】 誘電率 $1.5 \sim 20$ 及び表面張力 $15 \sim 60 \text{ mN/m}$ (25°C において) を有する非水溶媒中で、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体 (A) の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体 (B) の少なくとも 1 種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤 (P) の少なくとも一種とを加えた分散液を、重合開始剤の存在下に分散重合させることを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項 8】 着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択される少なくとも 1 種の顔料であり、該着色剤をポリマー被覆して表面処理することを特徴とする請求項 7 記載の着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項 9】 シード粒子が、表面処理された着色成分が顔料分散剤により該非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の着色成分微粒子である請求項 7 記載の着色樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクを飛翔させ、記録紙等の被転写媒体上に文字や画像を形成するインクジェット記録装置に供する油性インクに関し、特に、着色樹脂粒子が、着色剤が表面処理された着色成分粒子を更にポリマー被覆した着色樹脂粒子である油性インク、電子写真現像剤及び該着色樹脂粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、各種のインクジェット記録方式が知られており、例えば安居院猛等「リアルカラー ハードコピー」産業図書 (株) (1993 年刊)、大野信「ノンインパクトプリンティング技術と材料」(株) シーエムシー (1986 年刊)

、甘利武司「インクジェットプリンター技術と材料」(株)シーエムシー(1998年刊)等の成書に記載されており、オンディマンド(随意噴射)とコンティニアス(連続噴射)の方式がある。更に連続型では静電方式(Sweet型、Hertz型)、オンディマンド型ではピエゾ圧電方式、シェアモードピエゾ圧電方式、サーマルインクジェット方式、静電加速型と呼ばれる記録方式等が知られている。これらインクジェット記録方式に用いるインクとしては、インク吐出部及びインク供給経路でインク目詰まりがなく、吐出安定性に優れ且つ、色彩・光沢性等のカラー画像としての品質が良好なものとして一般に水性インクが用いられている。

【0003】

静電力を用いるオンディマンド型のインクジェット方式として一ノ瀬進、大庭有二、電子通信学会論文誌vol.J66-C(No.1)、p.47(1983)、大野忠義、水口衛、画像電子学会誌Vol.10、(No.3)、p.157(1981)等に記載の静電加速型インクジェットあるいはスリットジェットと呼ばれる方式が知られており、具体的態様が、例えば特開昭56-170号、同56-4467号、同57-151374号等の開示されている。これは、インクタンクからスリット状のインク保持部内面に多数の電極を配置してなるスリット状インク室にインクを供給し、これらの電極に選択的に高電圧を印加することにより、スリットと近接対向する記録紙に電極近傍のインクを噴射させて記録するものである。

【0004】

スリット状の記録ヘッドを用いない濃縮吐出型の静電方式が、特開平10-138493号の開示されている。これは、インク中の色剤成分に静電力を作用させるための複数個の個別電極を、貫通孔の形成された絶縁性基板とこの貫通孔に対応して形成された制御電極とからなる制御電極基板と、この貫通孔のほぼ中心位置に配置された凸状インクガイドとから構成し、この凸状インクガイドの表面を表面張力でインクをインク滴飛翔位置まで運び、制御電極に所定の電圧を印加することで記録媒体にインク滴を飛翔させ記録するものである。

【0005】

このような種々のインクジェット記録方式に用いるインクとしては、各種の水溶性染料を水または水及び水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解、必要により各種

添加剤が添加されたものが主流を占めている（以下水性染料インクと呼称する）。しかしながら、水性染料インクを用いて実印字を行った場合、紙種により記録紙上でインクがにじみ高品位な印字が得られない、形成された記録画像の耐水性・耐光性が劣っている、記録紙上での乾燥が遅く尾引きが起こる、カラーの混色（異色のドットを隣接して印字した場合に色境界面で生じる色濁りあるいは色ムラ）による記録画像の劣化等の欠点があった。

【0006】

そこで前記の水性染料インクの問題点である記録画像の耐水性・耐光性を改善する意味で、水性溶媒あるいは非水性溶媒体中に顔料を微粒子を分散してなる、顔料系インクをインクジェット記録方式に適用する試みが種々なされており、例えば、水を主成分とした溶媒中に顔料を分散させたインクジェットプリンタ用インクが、特開平2-255875号、特開平3-76767号、特開平3-76768号、特開昭56-147871号、特開昭56-147868号に提案されている。しかしながら、顔料が媒体に不溶であるため、一般に分散安定性が悪い、ノズル部で目詰まりを起こしやすい等の問題を有していた。

【0007】

一方、顔料を非極性の絶縁性溶媒に分散させたインク（以下油性顔料インクと呼称する）は、紙への吸収性が良いため滲みが少なく、また、記録画像の耐水性が良いなどの利点があり、例えば、特開昭57-10660号公報ではアルコールアミド系分散剤で、特開昭57-10661号公報ではソルビタン系分散剤により顔料を微粒子化した油性顔料インクが提案されている。しかしながら、顔料粒子を非極性の絶縁性溶媒に均一に微粒子分散させるには十分でなく、また、分散安定性が悪い、ノズル部で目詰まりを起こしやすい等の問題を依然として有していた。更に顔料自体には記録紙に対する固着能がないために耐擦過性に乏しいという大きな欠点があった。

【0008】

これらを改良するために、非極性の絶縁性溶媒に可溶な樹脂を固着剤および顔料分散剤として兼用して用いる樹脂溶解型油性インクが提案されており、例えば、特開平3-234772号では上記の樹脂としてテルペンフェノール系樹脂が

提案されている。しかしながら、顔料の分散安定性が未だ十分でなく、インクとしての信頼性に問題があった。更に、樹脂を非極性溶媒中に溶解させているために、顔料を記録紙に完全に定着させるだけの樹脂が残らず耐水性及び耐擦過性が十分ではなかった。

【 0 0 0 9 】

そこで更に高度の耐擦過性を得るために、非極性の絶縁性溶媒に不溶または半溶解な樹脂で顔料粒子を被覆することが提案されており、例えば、特開平 4 - 2 5 5 7 4 号では、マイクロカプセル法等により顔料を樹脂で被覆した油性インクが提案されている。しかしながら、顔料内包樹脂粒子を均一に微粒子分散することが困難で、その分散安定性も十分でないため、インクとしての信頼性に問題があった。

【 0 0 1 0 】

更に、近年は水性染料インクを使用した一般のインクジェットプリンターで写真画質での高画質化が達成されており、顔料インクでも発色性や透明性を上げるためにできるだけ顔料をできるだけ微細化し、且つその分散状態を安定に保持することが要求されて来ている。

しかし、一方で、顔料を微細にすればするほど顔料の微細化と同時に顔料一次粒子の破碎が起き、更に、表面エネルギーの増加により、同時に凝集エネルギーが大きくなるため、再凝集が起こりやすくなり、結局は微細化した顔料分散体の貯蔵安定性が損なわれるといった弊害が生じてくる。この様に、インクジェットプリンター用油性顔料インクに使用される顔料分散体に対する要求は、より高度の微細化が要求されているものの、顔料を微粒子分散するには高度な技術を要すると共に、その分散安定性を高めることは非常に困難なものであり、上記を満足すべき油性顔料インクがなかなかないのが実情であった。

【 0 0 1 1 】

また更に、静電方式のインクジェットプリンタや電子写真用液体現像剤にこれらの油性顔料インクを用いる場合には、荷電極性の制御や荷電の経時安定性が要求されるものの、顔料表面の極性を制御するのが非常に困難なため、上記を満足すべき油性顔料インクがなかなかのも実情であった。非水溶媒を用いた電子写真

用液体現像剤には、一般的に、脂肪族炭化水素系溶媒と着色剤と定着用樹脂と分散剤と必要に応じて添加される種々の添加剤とから成る混合物を、ボールミルやアトライター等で微粉碎して製造されている。その製造方法については、これまでに種々の提案がなされている。一方、特開昭63-174070号公報には、非水溶媒中でスチレンやアクリル系モノマー等を重合させて得られるポリマーラテックスを染料で染色し、これを着色剤とする着色液体現像剤が開示されている。しかし、着色材として染料を用いた方法では黒色液体現像剤の製造が困難なことから、染料系なので画像濃度が低いことや、光退色などの欠点があった。着色材として顔料を用いた例としては、特公昭62-3859号公報に、電子写真用液体現像剤として顔料と定着用樹脂として天然樹脂変性熱硬化性樹脂を長鎖アルキル基含有モノマー中で反応させた樹脂が提案されている。しかしながら、着色剤の分散安定性の改善には効果があるが、未だ、十分な分散安定性を有するものではなかった。このように、着色材として顔料を用いた電子写真用液体現像剤では耐擦過性と共に十分な分散安定性が望まれていた。更に、顔料はその種類により荷電極性が異なるため顔料粒子の荷電極性を明瞭にし、且つその荷電の経時変化が無い事が望まれていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の第一の目的は、顔料が均一に微粒子分散され、且つ顔料分散液の分散安定性に優れることにより、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インクを提供する事である。

本発明の第二の目的は、記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インクを提供する事である。

本発明の第三の目的は、分散安定性、耐擦過性に優れると共に、荷電極性の制御や荷電の経時安定性にも優れた静電方式インクジェットプリンタ用油性インク、及び電子写真用液体現像剤を提供する事である。

本発明の第四の目的は、上記の特徴を有する、均一に微粒子分散された顔料を内包する樹脂粒子からなるインクジェットプリンタ用インクを得るための製造方

法を提供する事である。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成により解決されることが見出された。

(1) 誘電率 1.5～20 及び表面張力 15～60 mN/m (25℃において) を有する非水溶媒中に、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体 (A) の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体 (B) の少なくとも 1 種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤 (P) の少なくとも一種とを加え、重合開始剤の存在下に分散重合させることにより得られる着色樹脂粒子を含有することを特徴とするインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【0014】

(2) 着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択された少なくとも 1 種の顔料であり、着色成分が、該着色剤をポリマー被覆することにより表面処理されたものである上記 (1) 記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

(3) シード粒子が、表面処理された着色成分を顔料分散剤により非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が 0.01～1.0 μ m の着色成分微粒子である上記 (1) 記載のインクジェットプリンタ用油性インク組成物。

【0015】

(4) 体積比抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の非水溶媒中に、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体 (A) の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体 (B) の少なくとも 1 種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤 (P) の少なくとも一種とを加え、重合開始剤の存在下に分散重合させることにより得られる着色樹脂粒子を含有することを特徴とする電子写真用液体現像剤。

【0016】

(5) 着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択される少なくとも 1 種の顔料であ

り、着色成分が、該着色剤をポリマー被覆することにより表面処理されたものである上記（４）記載の電子写真用液体现像剤。

（６）シード粒子が、表面処理された着色成分を顔料分散剤により非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の着色成分微粒子である上記（４）記載の電子写真用液体现像剤。

【0017】

（７）誘電率 $1.5 \sim 20$ 及び表面張力 $15 \sim 60 \text{ mN/m}$ （ 25°C において）を有する非水溶媒中で、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体（Ａ）の少なくとも一種と、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体（Ａ）と共重合可能な一官能性単量体（Ｂ）の少なくとも一種と、非水溶媒中に可溶な分散安定化剤（Ｐ）の少なくとも一種とを加えた分散液を、重合開始剤の存在下に分散重合させることを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【0018】

（８）着色剤が有機顔料及び無機顔料から選択される少なくとも一種の顔料であり、該着色剤をポリマー被覆して表面処理することを特徴とする上記（７）記載の着色樹脂粒子の製造方法。

（９）シード粒子が、表面処理された着色成分が顔料分散剤により該非水溶媒中に微粒子状に分散安定化された、平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の着色成分微粒子である上記（７）記載の着色樹脂粒子の製造方法。

【0019】

本発明の着色樹脂粒子は、着色剤を表面処理した着色成分をコアとし、それを特定の樹脂成分層で被覆したコア／シェル粒子であることを特徴とする。このようにシェル層が存在することにより、着色成分が分散粒子の表面に露出されずに、着色に用いられた着色剤が、インク循環系、インク吐出ヘッド等の材質種による付着を防止され、インク詰まりへの悪影響を及ぼすことが回避される。更には、シェル層の化学構造を調整することにより、粒子の性能をより高めることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に述べる。

本発明のインクジェットプリンタ用油性インク組成物に使用される非水分散媒は、非極性の絶縁性溶剤であり、誘電率 $1.5 \sim 2.0$ 及び表面張力 $15 \sim 60 \text{ mN/m}$ (25°C にて)であることが好ましい。また、電子写真用液体現像剤に使用される非水分散媒は、体積比抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上であることが好ましい。更に望まれる特性としては、毒性の少ないこと、引火性が少ないこと、臭気が少ないことである。

【0021】

かかる非水分散媒としては、直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、石油ナフサ及びこれらのハロゲン置換体等から選ばれた溶媒が挙げられる。例えばヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、エクソン社のアイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、フィリップ石油社のソルトール、出光石油化学社のIPソルベント、石油ナフサではシェル石油化学社のS.B.R.、シェルゾール70、シェルゾール71、モービル石油社のベガゾール等から選ばれた溶媒を単独又は混合して用いることができる。

【0022】

好ましい炭化水素溶剤としては、沸点が $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲にある高純度のイソパラフィン系炭化水素が挙げられ、市販品としては前述のエクソン化学製のアイソパーG、H、L、M、V (商品名)、ノーパー12、13、15 (商品名)、出光石油化学製のIPソルベント1620、2028 (商品名)、日本石油化学製のアイソゾール300、400 (商品名)、アムスコOMS、アムスコ460溶剤 (アムスコ;スピリッツ社の商品名)等が挙げられる。これらの製品は、極めて純度の高い脂肪族飽和炭化水素であり、 25°C における粘度は 3 cSt 以下、 25°C における表面張力は $22.5 \sim 28.0 \text{ mN/m}$ 、 25°C における比抵抗は $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。また、反応性が低く安定であり、低毒性で安全性が高く、臭気も少ないという特徴がある。

【0023】

ハロゲン置換の炭化水素系溶媒としてフルオロカーボン系溶媒があり、例えば C_7F_{16} 、 C_8F_{18} などの C_nF_{2n+2} で表されるパーフルオロアルカン類（住友 3M 社製「フロリナート PF5080」、「フローリナート PF5070」（商品名）等）、フッ素系不活性液体（住友 3M 社製「フロリナート FC シリーズ」（商品名）等）、フルオロカーボン類（デュポンジャパンリミテッド社製「クライトックス GPL シリーズ」（商品名）等）、フロン類（ダイキン工業株式会社製「HCFC-141b」（商品名）等）、 $[F(CF_2)_4CH_2CH_2I]$ 、 $[F(CF_2)_6I]$ 等のヨウ素化フルオロカーボン類（ダイキンファインケミカル研究所製「I-1420」、「I-1600」（商品名）等）等が挙げられる。

【0024】

本発明で使用される非水系の溶媒として、更に高級脂肪酸エステルや、シリコンオイルも使用できる。シリコンオイルの具体例としては、低粘度の合成ジメチルポリシロキサンが挙げられ、市販品としては、信越シリコン製の KF96L（商品名）、東レ・ダウコーニング・シリコン製の SH200（商品名）等が挙げられる。

シリコンオイルとしてはこれらの具体例に限定されるものではない。これらのジメチルポリシロキサンは、その分子量により非常に広い粘度範囲のものが入手可能であるが、 $1 \sim 20 \text{ cSt}$ の範囲のものをを用いるのが好ましい。これらのジメチルポリシロキサンは、イソパラフィン系炭化水素同様、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有し、高安定性、高安全性、無臭性といった特徴を有している。またこれらのジメチルポリシロキサンは、表面張力が低いことに特徴があり、 $18 \sim 21 \text{ mN/m}$ の表面張力を有している。

【0025】

これらの有機溶媒とともに、混合して使用できる溶媒としては、アルコール類（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フッ化アルコール等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、カルボン酸エステル類（例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル

等)、エーテル類(例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)及びハロゲン化炭化水素類(例えばメチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、メチルクロロホルム等)等の溶媒が挙げられる。

【0026】

次に本発明の表面処理された着色成分について詳細に述べる。

本発明の表面処理された着色成分(以下単に「着色成分」と称することもある)は、着色剤を表面処理したものであり、該着色剤としては、特に限定されるものではなく、一般に市販されているすべての有機顔料及び無機顔料が挙げられる。

【0027】

例えば、イエロー色を呈するものとして、C. I. ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C. I. ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー12(ジスアジイエローAAA等)、C. I. ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー180の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー95(縮合アゾイエローGR等)の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)の如きアントラキノ系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)の如きキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー(Y-139)の如きイソインドリン顔料、C. I. ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C. I. ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

【0028】

マゼンタ色を呈するものとして、C. I. ピグメントレッド3(トルイジンレ

ッド等)の如きモノアゾ系顔料、C. I. ピグメントレッド38 (ピラズロンレッドB等)の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントレッド53:1 (レーキレッドC等)やC. I. ピグメントレッド57:1 (ブリリアントカーミン6B)の如きアゾレーキ顔料、C. I. ピグメントレッド144 (縮合アゾレッドBR等)の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントレッド174 (フロキシニンBレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド81 (ローダミン6G'レーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド177 (ジアントラキノニルレッド等)の如きアントラキノ系顔料、C. I. ピグメントレッド88 (チオインジゴボルドー等)の如きチオインジゴ顔料、C. I. ピグメントレッド194 (ペリノンレッド等)の如きペリノン顔料、C. I. ピグメントレッド149 (ペリレンスカーレット等)の如きペリレン顔料、C. I. ピグメントレッド122 (キナクリドンマゼンタ等)の如きキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド180 (イソインドリノンレッド2BLT等)の如きイソインドリノン顔料、C. I. ピグメントレッド83 (マダーレーキ等)の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

【0029】

シアン色を呈する顔料として、C. I. ピグメントブルー25 (ジアニシジンブルー等)の如きジスアゾ系顔料、C. I. ピグメントブルー15 (フタロシアニンブルー等)の如きフタロシアニン顔料、C. I. ピグメントブルー24 (ピーコックブルーレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントブルー1 (ピクロチアピュアブルーBOレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントブルー60 (インダントロンブルー等)の如きアントラキノ系顔料、C. I. ピグメントブルー18 (アルカリブルーV-5:1)の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。

【0030】

ブラック色を呈する顔料として、BK-1 (アニリンブラック)の如きアニリンブラック系顔料等の有機顔料や酸化鉄顔料、及びファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料類が挙げられる。

また、金、銀、銅などの色再現のために金属粉の応用も挙げられる。

【0031】

着色剤の表面処理方法としては、技術情報協会発行の「顔料分散技術」第5章に記載されている、ロジン処理、ポリマー処理、グラフト化処理、プラズマ処理等の方法が適用できる。

【0032】

「ロジン処理」とは、顔料とロジンを機械的に混練し顔料表面にロジンを処理する方法や、顔料の水性スラリーにロジンのアルカリ水溶液を加えた後にアルカリ土類塩や酸などを加えてロジンの難溶性塩または遊離酸を顔料粒子表面に析出させる方法などである。ロジン処理では通常、顔料の数%から20%程度のロジンを用いられ、①顔料の結晶成長防止効果により微細で透明性の大きな顔料が得られること、②粒子の乾燥凝集が弱くなるために機械的分散が容易になること、③顔料表面の親油性を増大させることにより油性ビヒクルに対するぬれを改善するなどに大きな効果があり、特に印刷インキの分野で多く使用されている。

【0033】

「グラフト化処理」とは、カーボンブラック、およびシリカや酸化チタンなどの無機微粒子、さらには有機顔料などの表面に存在する水酸基やカルボキシル基やアミノ基などの官能基とポリマーとのグラフト化反応を行うものである。顔料表面へのポリマーのグラフト化反応には、(1) 顔料微粒子の存在下で、重合開始剤を用いてビニルモノマーの重合を行い、系内で生成する生長ポリマーを顔料粒子表面の官能基で停止することによる方法、(2) 顔料微粒子表面へ導入した重合開始基からグラフト鎖を生長させる方法、および(3) 顔料微粒子表面の官能基とポリマー末端の官能基との高分子反応による方法等がある。

【0034】

「プラズマ処理」とは、低温プラズマや熱プラズマにより顔料粉体表面の改質を行うものである。低温プラズマによる顔料表面の処理の具体例としては、(1) 酸素や窒素などの非重合性気体のプラズマ照射による改質、(2) 重合性気体を用いたプラズマ重合膜形成による改質、(3) プラズマ照射によって基材表面に活性種を形成させる第1段階と、照射後モノマーと接触させ、あと反応でグラフト

重合を進行させる第2段階の二段階プロセスよりなるプラズマ開始グラフト重合反応による改質などが挙げられる。

【0035】

着色剤の分散性を向上させると共に、分散された着色成分をシード粒子として非水溶媒中で分散重合させる観点から、以下に述べるポリマー処理が好ましい。

【0036】

ポリマー処理の代表的な方法としては、技術情報協会発行の「顔料分散技術」9頁以降に記載の *in-situ* 重合法を利用した化学的方法、相分離法（コアセルベーション）を利用した方法、顔料分散時に機械的な力で処理する方法などが挙げられる。

【0037】

in-situ 重合法としては、顔料およびポリマーの系を分散した後懸濁重合する方法、分散剤の存在下顔料を水系に分散し極性ポリマー、ビニル系ポリマー、多官能橋かけポリマーを加えて重合する方法、顔料を分散したモノマーを塊状重合した後懸濁重合または乳化重合することにより顔料への吸着が十分行えるようにする方法などがある。相分離法（コアセルベーション）としては、ポリマー溶液中に顔料を分散させた後、何らかの方法でポリマーの溶解度を下げ溶液系からポリマーを顔料粒子上へ析出させる方法が挙げられ、化学的方法（*in-situ* 飴法）に比べ広い範囲のポリマーを選べる特徴がある。顔料を分散した樹脂溶液に非溶媒を加えて顔料表面に樹脂を析出させる方法や、水溶性ポリマーや水溶性樹脂溶液に顔料を微細に分散した後、pHを調整してこれらを顔料表面に析出させる方法はロジン処理を含めて広く用いられている。酸可溶性の含窒素アクリル樹脂の酸溶液中で顔料を分散させた後、pHを上げてポリマーを顔料表面で不溶化したものは塗料、印刷インキでの凝集防止、流動性、光沢、着色力向上に効果がみられている。機械的な力でポリマー処理する方法を例示すると、ポリマーと顔料を予め顔料分が5～95%になる様に混合した後に、加熱しながらニーダー、三本ロールなどで混練し、ピンミル等で粉碎するものである。フラッシング樹脂処理という方法も機械的なポリマー処理方法に含まれる。

【0038】

ポリマー処理に用いる樹脂としては、非水溶媒中で顔料の分散性を向上させると共に、この分散された着色成分微粒子をシード粒子として非水溶媒中で分散重合させる際の加熱分散安定性を付与するものであることが好ましく、液体現像剤で従来使用されている樹脂も使用することができる。

【0039】

好ましい樹脂としては、着色剤に吸着し、且つ非水系溶媒中に良く分散する機能を有するために、溶媒に溶媒和する部分と溶媒に溶媒和しにくい部分及び極性基を有する部分を持っている樹脂が好ましい。例えば、重合後に溶媒に溶媒和するモノマーとしては、ラウリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、セチルメタクリレート等が挙げられる。重合後に溶媒に溶媒和しにくいモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。極性基を含むモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸またはそのアルカリ塩などの酸性基モノマーと、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、ビニルピペリジン、ビニラクトムなどの塩基性基モノマーが挙げられる。

【0040】

ポリマー処理に用いる樹脂の具体例としては、オレフィン重合体および共重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等）、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体（例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等）、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、ロジン樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸

エステル共重合体などが挙げられる。

【0041】

本発明の着色剤とポリマー処理に用いられる樹脂の割合は、着色剤／樹脂の質量比で好ましくは95／5～5／95の範囲、より好ましくは80／20～10／90の範囲である。

【0042】

更に表面処理された着色成分として、一般に市販されている加工顔料も用いることができる。市販加工顔料の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社のマイクロリス顔料等が挙げられ、好ましい加工顔料の例としては、ロジンエステル樹脂で顔料を被覆したマイクロリス-T顔料が挙げられる。

【0043】

本発明においては、上記表面処理された着色成分は、非水溶媒中に微粒子状に分散されて着色成分微粒子を得、これをシード粒子として更に分散重合させるものである。まず、着色成分の分散工程について述べる。

該分散工程では、着色成分を微粒子状に分散し且つ非水溶媒中で分散安定化させるために顔料分散剤を使用することが好ましい。

【0044】

本発明に使用することができる、表面処理された着色成分を非水分散媒中で微粒子状に分散するための顔料分散剤としては、該非水分散媒中で適用される一般の顔料分散剤が使用できる。顔料分散剤としては前記非極性の絶縁性溶媒に相溶し、安定的に着色成分を微粒子分散できるものであれば良い。

【0045】

顔料分散剤の具体例としては、ソルビタン脂肪酸エステル（ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等）、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリエチレングリコールジイソステアレート等）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ポリオキシエチレンノニルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等)、脂肪族ジエタノールアミド系などのノニオン系界面活性剤、及び高分子系分散剤としては、分子量1000以上の高分子化合物が良く、例えば、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ロジン、BYK-160、162、164、182(ビッケミー社製のウレタン系高分子化合物)、EFKA-47、LP-4050(EFKA社製のウレタン系分散剤)、ソルスパーズ24000(ゼネカ社製のポリエステル系高分子化合物)、ソルスパーズ17000(ゼネカ社の脂肪族ジエタノールアミド系)等が挙げられる。

【0046】

高分子系顔料分散剤としては上記の他に更に、溶媒に溶媒和するラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、セチルメタクリレート等のモノマーと、溶媒に溶媒和しにくいメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン等のモノマー及び極性基を有する部分からなるランダム共重合体、又は特開平3-188469号に開示されているグラフト共重合体が挙げられる。上述の極性基を含むモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸またはそのアルカリ塩などの酸性基モノマーと、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、ビニルピロリジン、ビニルピペリジン、ビニルラクタムなどの塩基性基モノマーが挙げられる。また、この他にはスチレン-ブタジエン共重合体、特開昭60-10263号に開示されているスチレンと長鎖アルキルメタクリレートのブロック共重合体等が挙げられる。好ましい顔料分散剤としては、特開平3-188469号に開示されているグラフト共重合体等が挙げられる。

【0047】

顔料分散剤の使用量は、着色剤100質量部に対して、0.1~300質量部が好ましい。顔料分散剤の添加量が0.1質量部より少ないと着色成分の分散効果が小さく好ましくない。また、300質量部より多く用いても用いた分の効果が得られない。

【0048】

表面処理された着色剤を、非水分散媒中に分散させるにおいて、顔料分散剤を使用する方法としては、例えば次のような方法があり、これらのいずれによっても目的とする効果が得られる。

【0049】

1. 表面処理された着色剤と顔料分散剤を予め混合して得られる着色成分組成物を非水系溶媒中に添加して分散する。
2. 非水系溶媒に表面処理された着色剤と顔料分散剤を別々に添加して分散する。
3. 非水系溶媒に表面処理された着色剤と顔料分散剤を予め別々に分散し得られた分散体を混合する。この場合、顔料分散剤を溶剤のみで分散しても良い。
4. 非水系溶媒に表面処理された着色剤を分散した後、得られた着色成分分散体に顔料分散剤を添加する。

【0050】

上記の表面処理された着色剤（着色成分）は、非水系溶媒中で混合または分散させて、着色成分微粒子とすることができる。非水系溶媒中で混合又は分散する機械としては、ディゾルバー、ハイスピードミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター等が使用できる。この分散工程での着色成分（加工顔料等）の分散平均粒径の範囲は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。インク中の着色成分の好ましい分散平均粒径範囲としては $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。

【0051】

次に、上記分散された着色成分微粒子をシード粒子（シード）として、このシード粒子に重合性単量体を添加して分散重合させる工程について説明する。

非水溶媒中に上記表面処理された着色成分を微粒子状に分散させて着色成分微粒子（シード粒子）とした中で、一官能性重合性単量体（A）、ケイ素及び／又はフッ素含有単量体（B）及び分散安定化剤、（P）を加えた重合系を、重合開始剤の存在下に重合させることにより、本発明の着色剤を内包した着色樹脂粒子を得ることができる。

【0052】

本発明の着色樹脂粒子は、シード粒子である着色成分微粒子からなるコア層と、その外側にシェル層を有する2層構成の粒子であり、一官能性単量体(A)とケイ素及び／又はフッ素含有単量体(B)を重合ないし共重合して非水溶媒に不溶のシェル層が構成されるものである。

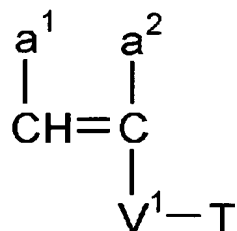
【0053】

本発明における一官能性単量体(A)は、非水溶媒には可溶であるが重合することによって不溶化する一官能性単量体であることが好ましい。具体的には、例えば下記一般式(I)で表される単量体が挙げられる。

【0054】

【化1】

一般式 (I)



【0055】

一般式(I)中、 V^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHOCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{Q}^1)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Q}^1)-$ 、またはフェニレン基(以下、フェニレン基を「 $-\text{Ph}-$ 」と記載することもある。なお、フェニレン基は1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレン基を包含する)を表す。ここで Q^1 は、水素原子または炭素数1~8の置換されていてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、ベンジル基、クロロベンジル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ジメチルベンジル基、フロロベンジル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基等)を表す。

【0056】

Tは水素原子または炭素数1～6の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2, 2-ジクロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-エトキシエチル基、3-ブロモプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-フルフリルエチル基、2-チエニルエチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、2-カルボキシアミドエチル基、2-N-メチルカルボキシアミドエチル基、シクロペンチル基、クロロシクロヘキシル基、ジクロロヘキシル基等）を表す。

【0057】

a^1 および a^2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基等）、 $-COO-Q^2$ または $-CH_2-COO-Q^2$ 〔ここで Q^2 は水素原子、または置換されてもよい炭素数10以下の炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基等）を表す〕を表す。

【0058】

具体的な一官能性単量体（A）としては、例えば炭素数1～6の脂肪族カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、モノクロロ酢酸等）のビニルエステル類またはアリルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸の炭素数1～4の置換されてもよいアルキルエステル類またはアミド類（アルキル基として例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-ニトロエチル基、2-メトキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-ベンゼンスルホニルエチル基、2-カルボキシエチル基、4-カルボキシブチル基、3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-フルフリルエチル基、2-チエニルエチル基、2-

カルボキシアミドエチル基等) ;

【0059】

スチレン誘導体 (例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニルベンゼンカルボン酸、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、メトキシメチルスチレン、ビニルベンゼンカルボキシアミド、ビニルベンゼンスルホアミド等) ; アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸 ; マレイン酸、イタコン酸等の環状酸無水物 ; アクリロニトリル ; メタクリロニトリル ; 重合性二重結合基含有のヘテロ環化合物 (具体的には、例えば高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」、p 175 ~ 184、培風館 (1986 年刊) に記載の化合物、例えば、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、ビニルチオフェン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルオキサゾリン、ビニルチアゾール、N-ビニルモルホリン等) 等が挙げられる。

単量体 (A) は 2 種以上を併用してもよい。

【0060】

次に、本発明に用いられる一官能性単量体 (B) について説明する。

単量体 (B) は、重合性二重結合基の側鎖置換基中に、フッ素原子及び/又はケイ素原子を含有する単量体 (A) と共重合可能な一官能性単量体である。

【0061】

フッ素原子を含有する置換基としては、例えば下記の 1 価又は 2 価の有機残基等が挙げられる。

$-C_n(F)_{2n+1}$ (n は 1 ~ 22 の整数)、 $-CFH_2$ 、 $-CFHC1$ 、 $-CFCl_2$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-(CF_2)_mCF_2H$ (m は 0、又は 1 ~ 17 の整数)、 $-CF_2-$ 、 $-CFH-$ 、 $-CFC1-$

【0062】

これらのフッ素原子含有の有機残基は組み合わせて構成されていてもよく、その場合には、直接結合してもよいし、他の連結基を介して組み合わされてもよい。連結する基としては、具体的には 2 価の有機残基が挙げられ、 $-O-$ 、 $-S-$

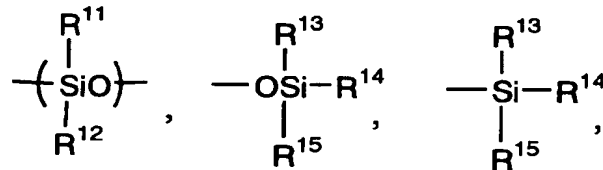
、 $-N(g^1)-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CON(g^1)-$ 、 $-SO_2N(g^1)-$ 等から選ばれた結合基を介在させてもよい、2価の脂肪族基もしくは2価の芳香族基、又はこれらの2価の残基の組み合わせにより構成された有機残基が挙げられる。ここで、 g^1 は炭素数1～3のアルキル基を表す。

【0063】

ケイ素原子を含有する置換基としては、下記のシロキサン構造（あるいはシリルオキシ構造）又はシリル基を含有するものが好ましい。

【0064】

【化2】



【0065】

上記構造において、 R^{11} 及び R^{12} 並びに R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに同じでも異なってもよく、各々脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。

$R^{11} \sim R^{15}$ は各々、好ましくは置換されてもよい炭素数1～18の直鎖状又は分枝状アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-フロロエチル基、トリフロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基、2-メチルカルボニルエチル基、2,3-ジメトキシプロピル基、フッ化アルキル基〔例えば $-(CH_2)_hC_iF_{2i+1}$ 基（但し h は1～6の整数、 i は1～12の整数を表す）基、 $-(CH_2)_h-(CF_2)_j-R^{16}$ 基（但し j は0又は1～12の整数、 R^{16} 基は炭素数1～12のアルキル基、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_3$ を表す）、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CH$ 、 $-CFCH_2$ 、 $-CFCH_2H$ 、 $-CF(CF_3)OC_iF_{2i+1}$ 、 $-OC_iF_{2i+1}$ 、 $-C(CF_3)_2OC_iF$

2i+1等]、

【0066】

炭素数4～18の置換されてもよいアルケニル基（例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレニル基等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ポリフロロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基等）、炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、フロロフェニル基、クロロフェニル基、ジフロロフェニル基、ブロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、トリフロロメチルフェニル基等）、又は窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えばヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンツオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等）等が挙げられる。

【0067】

特に好ましくは、R¹¹及びR¹²のいずれかの置換基、そしてR¹³、R¹⁴及びR¹⁵の中の2つ以上の置換基が、各々、アルキル基またはアルケニル基から成るこ

とである。

フッ素原子含有置換基及びケイ素原子含有置換基は、単量体 (B) の分子中に複数個含有されてもよい。

単量体 (B) は、全単量体の総量に対して、好ましくは 1～15 質量%、より好ましくは 2～10 質量%用いられる。

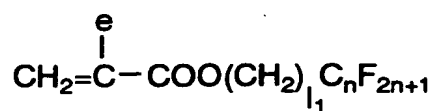
【0068】

以下に、単量体 (B) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0069】

【化3】

(b-1)

e: H, -CH₃

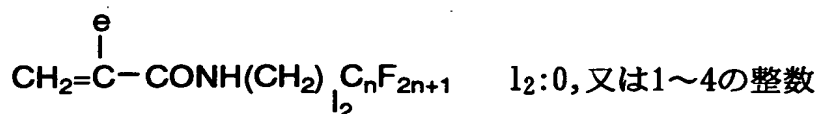
n: 1~20の整数

l₁: 1~10の整数

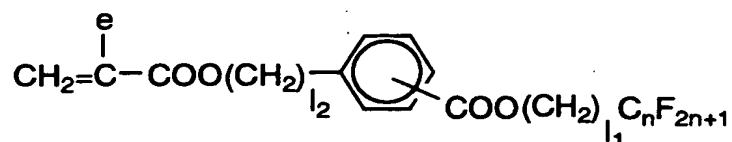
(b-2)



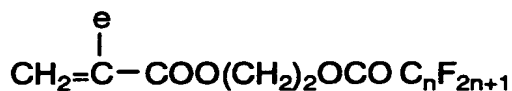
(b-3)

l₂: 0, 又は 1~4の整数

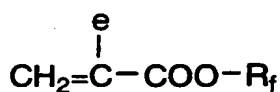
(b-4)



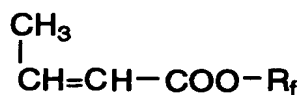
(b-5)



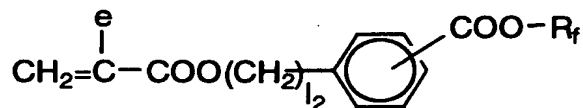
(b-6)

R_f: -CH(CF₃)₂, -CH₂CF₂CFHCF₃, -CH₂CF₂CF₂H,-CH₂CF₂CFH₂, -CH₂CF₂CF₂Cl, -CH₂CF₂CFHCl

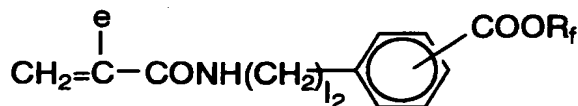
(b-7)



(b-8)



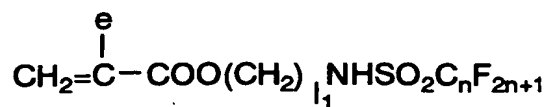
(b-9)



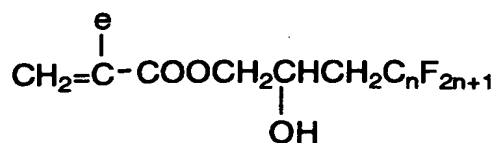
【0070】

【化4】

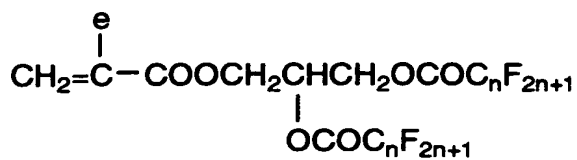
(b-10)



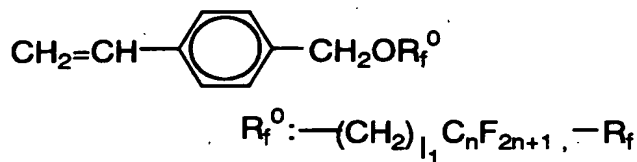
(b-11)



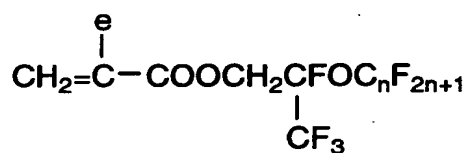
(b-12)



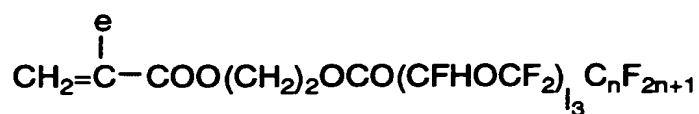
(b-13)



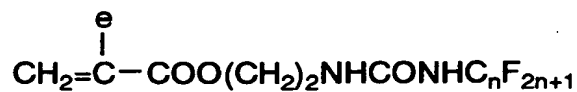
(b-14)



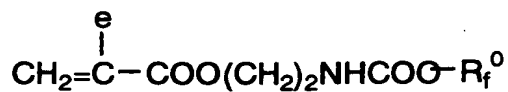
(b-15)

 $\text{l}_3: 1 \sim 6$ の整数

(b-16)



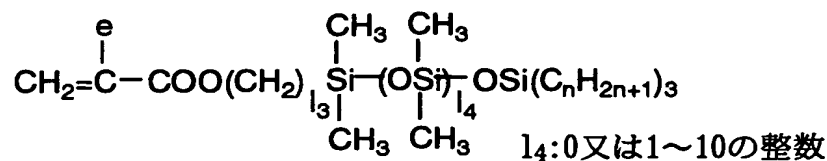
(b-17)



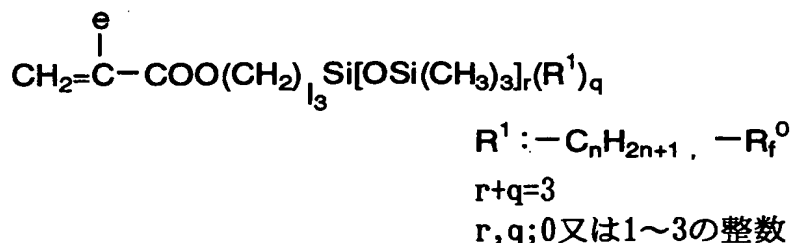
【0071】

【化5】

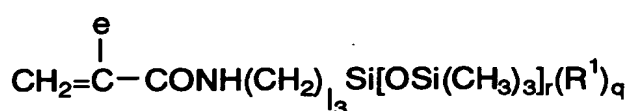
(b-18)



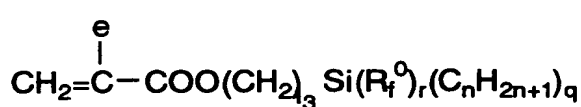
(b-19)



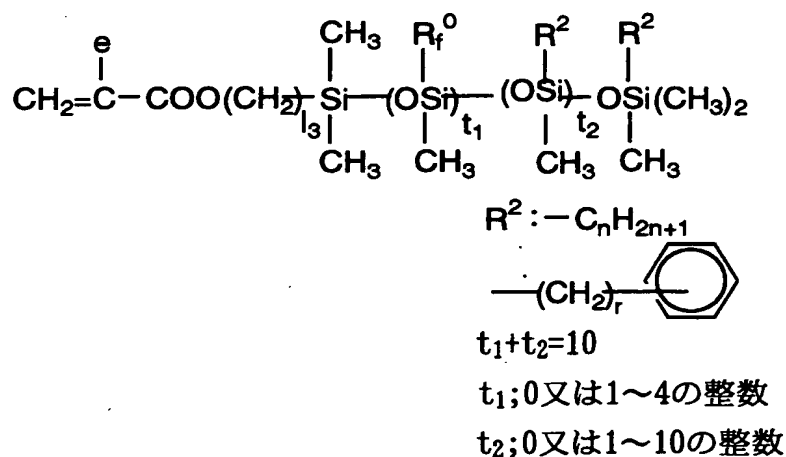
(b-20)



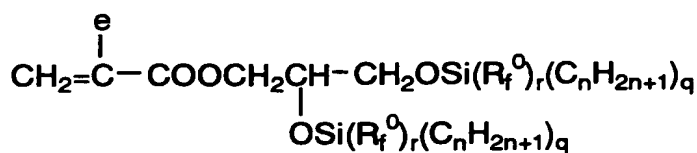
(b-21)



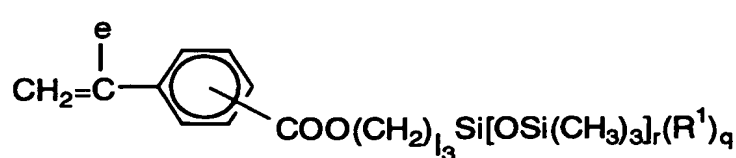
(b-22)



(b-23)



(b-24)



【0072】

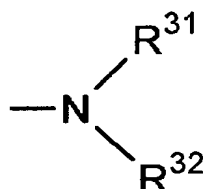
更に本発明においては、上記分散液中に、単量体 (A) と共重合可能で下記一

般式 (III) で示されるアミノ基を含有する一官能性単量体 (C) を更に含有することが好ましい。

【0073】

【化6】

一般式 (III)



【0074】

一官能性単量体 (C) においては、重合性二重結合基とアミノ基は直接結合していない。

【0075】

式 (III) 中、 R^{31} 及び R^{32} は同じでも異なってもよく、各々好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 22 の置換されてもよいアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基等)、炭素数 4 ~ 18 の置換されてもよいアルケニル基 (例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレニル基等)、炭素数 7 ~ 12 の置換されてもよいアラルキル基 (例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数 5 ~ 8 の置換されてもよい脂環式基 (例えば、シクロヘキシル基、2-シク

ロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等) または炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシロキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブromoフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオンアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等) 等が挙げられる。

【0076】

また、 R^{31} 及び R^{32} は結合して窒素原子と共に環を形成する有機残基を表してもよい。この有機残基は更に、ヘテロ原子(例えば酸素原子、窒素原子、イオウ原子等)を含有してもよい。形成される環状アミノ基としては、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、等が挙げられる。

また、アミノ基は、単量体(C)の分子中に複数個含有されていてもよい。

【0077】

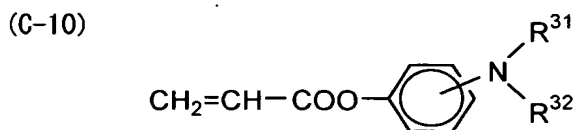
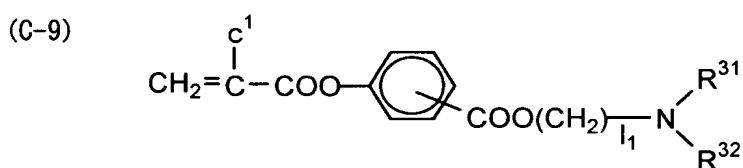
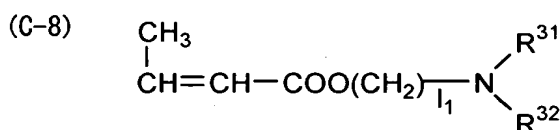
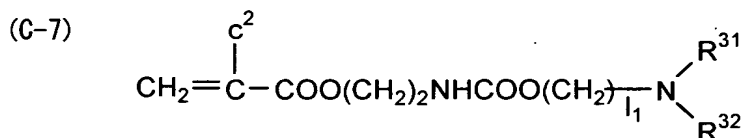
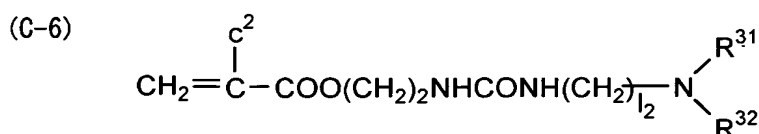
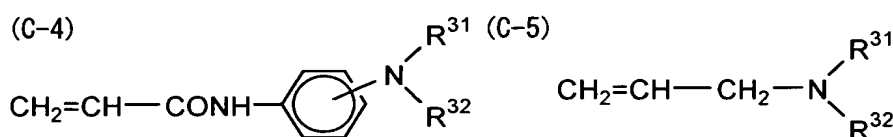
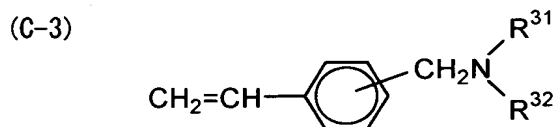
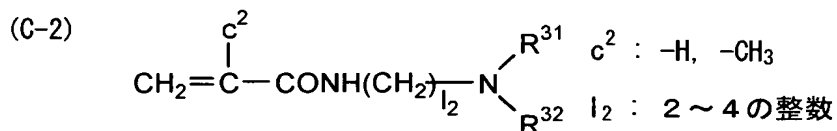
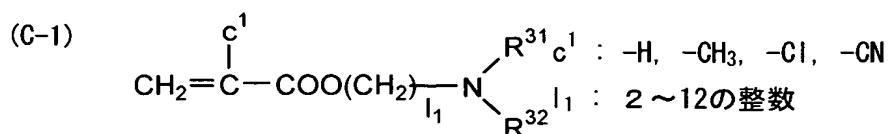
本発明の着色樹脂粒子は、共重合成分としてアミノ基含有の単量体(C)を用いることで、粒子自身の表面が正荷電を発現し、非水系分散媒中に分散された粒子の分散安定性が向上する。これは粒子同志の近接時の荷電反発効果によるものと推測される。

単量体(C)は、単量体(A)の総量に対して、好ましくは1~45質量%、より好ましくは5~30質量%用いる。この範囲内において、粒子の分散性及び画像定着性が好ましい。

以下に、単量体(C)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0078】

【化7】



【0079】

更に本発明では、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基及び $-\text{SO}_2\text{H}$ 基から選ばれる少なくとも1つの酸性基を含有する、単量体 (A) と共重合可能な単量体 (D) を、単量体 (C) とともに併用してもよい。単量体 (D) は、分子中に複数個の上記酸性基を含有してもよい。かかる単量体 (

D) を単量体 (C) とともに共存させることにより、粒子自身の自己荷電特性がより安定維持され、環境条件 (低温・低湿～高温・高湿) の変動あるいは長期間の保存でも、安定な再分散性が得られる。

単量体 (D) を用いる場合の使用割合は、単量体 (C) / 単量体 (D) で好ましくは 0.2～2.5 モル比、より好ましくは 0.5～2.0 モル比の範囲である。

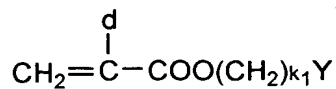
【0080】

以下に、単量体 (D) の具体例を示す。本発明はこれらに限定されるものではない (但し下記具体例中、Y は $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基又は $-\text{OPPO}_3\text{H}_2$ 基を表す)。

【0081】

【化 8】

(D-1)



d : -H, -CH₃

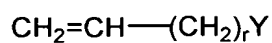
k₁ : 2 ~ 12 の整数

(D-2)



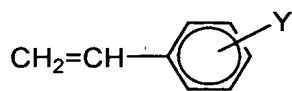
k₂ : 1 ~ 11 の整数

(D-3)

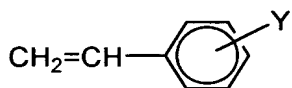


r : 0 又は 1

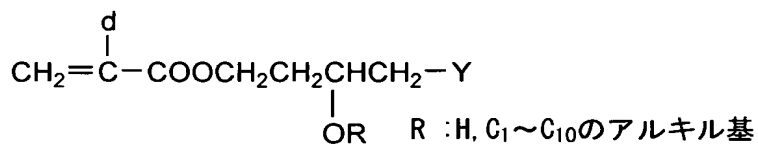
(D-4)



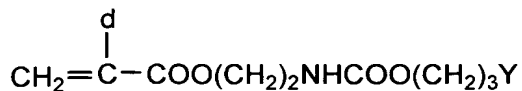
(D-5)



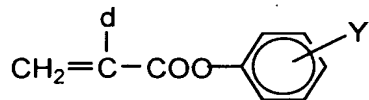
(D-6)



(D-7)



(D-8)



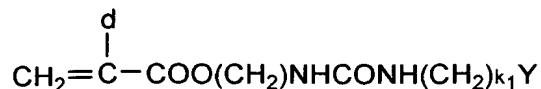
【 0 0 8 2 】

【化9】

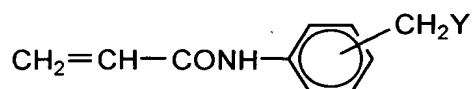
(D-9)



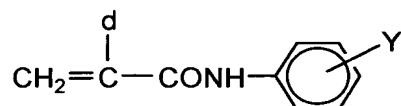
(D-10)



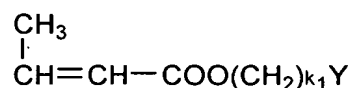
(D-11)



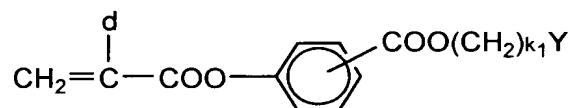
(D-12)



(D-13)



(D-14)



【0083】

本発明のインク組成物に用いられる樹脂粒子のシェル層を構成する非水溶媒に不溶性の樹脂は、ガラス転移点 0～80℃または軟化点 40～100℃の範囲が好ましく、ガラス転移点 10～70℃または軟化点 45～80℃の範囲がより好ましい。このような熱的性質を示す共重合体となる様に、単量体（A）、単量体（B）、更に必要により単量体（C）及び単量体（D）を適宜選択することができる。

【0084】

本発明においては、非水溶媒中で、単量体を重合して生成した当該溶媒不溶の重合体を安定な樹脂分散物とするために、分散安定化剤（P）を共存させてシード重合を行なう。

【0085】

次に分散安定化剤 (P) について説明する。

分散安定化剤 (P) は、該非水溶媒に溶媒和する部分と、該非水溶媒に溶媒和しにくく、重合により生成する樹脂粒子に会合又は吸着しやすい部分を持っていることが好ましく、例えば「Dispersion Polymerization in Organic Media」K. J. Barrett 著、JOHN WILLY & SONS 第三章の The Design and Synthesis of Dispersants for Dispersion Polymerization in Organic Media に詳しく記載されている。例えば、溶媒に溶媒和するモノマーとしては、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、セチルメタクリレート等が挙げられる。重合後に溶媒に溶媒和しにくく樹脂粒子に吸着しやすいモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0086】

また、液体現像剤に使用されている公知の各種の両親媒性の樹脂も分散安定化剤 (P) として使用できる。その具体例としては、特開平 4-350669 号、特開平 5-188657 号で開示されているグラフト共重合体型分散安定化剤 (P)、特開平 6-95436 号で開示されているブロック共重合体型分散安定化剤 (P)、特開平 11-43638 号で開示されているグラフト基含有の非水溶媒に可溶性のランダム共重合体型分散安定化剤 (P)、特開平 10-316917 号で開示されている部分架橋重合体型分散安定化剤 (P)、特開平 10-316920 号で開示されている主鎖末端にグラフト基含有の部分架橋重合体型分散安定化剤 (P) 等が挙げられる。分散安定化剤 (P) としてはこれらに限定されるものではない。

【0087】

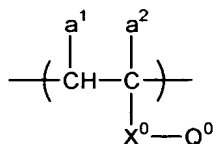
好ましい分散安定化剤 (P) の例としては、特開平 4-350669 号、特開平 5-188657 号で開示されている下記に示すグラフト共重合体が挙げられる。すなわち、分散安定化剤 (P) としては、下記一般式 (IIa) または (IIb) で示される重合体成分のうちの、少なくとも 1 種を含有する重合体の主鎖の末

端に下記一般式 (III) で示される重合性二重結合基を結合して成る質量平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ のマクロモノマー (MM) の少なくとも 1 種と、下記一般式 (IV) で示されるモノマーの少なくとも 1 種とから成るグラフト共重合体が好ましい。

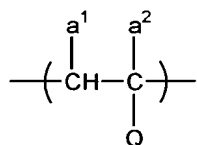
【0088】

【化10】

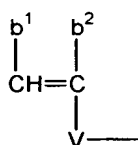
一般式 (IIa)



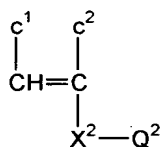
一般式 (IIb)



一般式 (III)



一般式 (IV)



【0089】

一般式 (IIa) 中、 a^1 、 a^2 、 X^1 は一般式 (I) 中の a^1 、 a^2 、 X^1 とそれぞれ同一の内容を表す。 Q^0 は炭素数 1 ~ 22 の脂肪族基を表す。

一般式 (IIb) 中、 Q は ---CN 、又は、無置換もしくは置換基を有してもよいフェニル基を表す。置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基又は、 ---COOZ^2 (Z^2 はアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す) が挙げられる。 a^1 と a^2 は、一般式 (I) 中の a^1 、 a^2 と同一の内容を表す。

一般式 (III) 中、 V は一般式 (I) 中の X^1 と同一の基を表す。 b^1 と b^2 は、互いに同じでも異なってもよく、一般式 (I) 中の a^1 及び a^2 と同一内容を表す。

一般式 (IV) 中、 X^2 は一般式 (I) 中の X^1 と同一内容を表し、 Q^2 は水素原子、炭素数 1 ~ 22 の脂肪族基、または、炭素数 6 ~ 12 の芳香族基を表す。 c^1 と c^2 は、互いに同じでも異なってもよく、一般式 (I) 中の a^1 及び a^2 と同一内容を表す。

但し、一般式 (IIa) で示されるマクロモノマーと、一般式 (IV) で示される

モノマー成分において、 Q^0 及び Q^2 の少なくとも何れかは、炭素数4～22の脂肪族基を表す。又、上記グラフト共重合体が一般式(IIb)で示されるマクロモノマーと、一般式(IV)で示されるモノマー成分から成る場合、 Q^2 は炭素数4～22の脂肪族基を表す。

【0090】

本発明のマクロモノマー(MM)の具体例と、好ましいグラフト共重合体型分散安定化剤(P)の具体例を以下に示す。

【0091】

【表 1】

表-A

マクロモノマーの具体例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
1	MM-1 ($M_w = 12,100$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{S} - \left[(\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array} $
2	MM-2 ($M_w = 12,600$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{CH}_2\text{S} - \left[(\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \end{array} $
3	MM-3 ($M_w = 11,800$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{S} - (\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array} $

【0092】

【表 2】

表-Aの続き(1)

マクロモノマーの具体例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
4	MM-4 ($M_w = 16,500$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{S} - \left[\text{CH}_2 - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \right) \right]_n - \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array} $
5	MM-5 ($M_w = 4,600$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S} - \left[\text{CH}_2 - \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \right) \right]_n - \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array} $

【0093】

【表 3】

マクロモノマーの具体例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
6	MM-6 ($M_w=9,800$)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C}) \end{array} \right]_n \\ \\ \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$
7	MM-7 ($M_w=13,000$)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}))\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

【0094】

【表4】

表-Aの続き(3)

マクロモノマーの具体例	マクロモノマー (重量平均分子量)	マクロモノマーの化学構造
8	MM-8 ($M_w = 14,400$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{array} - (\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} $
9	MM-9 ($M_w = 28,300$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{S} - \left[(\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array} \right] \end{array} $
10	MM-10 ($M_w = 21,400$)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{S} - \left[(\text{CH}_2 - \text{C}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array} \right] \end{array} $

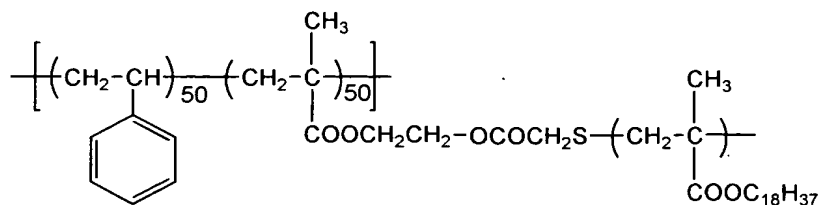
【0095】

【化 11】

分散安定化剤 (P-1)

・ スチレン/マクロモノマー (MM-1) = 50/50 (wt/wt)

・ 重量平均分子量 4.3万



共重合比は質量比を表す

【0096】

【表 5】

表-B

分散安定化剤の具体例	モノマー (スチレンに相当)	マクロモノマー	モノマー/マクロモノマー (wt/wt)	分散安定化剤の重量平均分子量 (万)
P-2	スチレン	MM-1	30/70	2.8
P-3	スチレン	MM-1	70/30	3.8
P-4	スチレン	MM-2	30/70	3.9
P-5	スチレン	MM-2	50/50	4.0
P-6	スチレン	MM-3	50/50	4.6
P-7	スチレン	MM-4	30/70	10.1
P-8	スチレン	MM-6	50/50	8.2
P-9	スチレン	MM-8	10/90	3.3
P-10	MMA	MM-1	30/70	5.5
P-11	MMA	MM-1	10/90	4.7
P-12	MMA	MM-2	20/80	5.0
P-13	MMA	MM-7	30/70	5.6
P-14	スチレン	MM-10	50/50	3.6
P-15	スチレン	MM-10	70/30	3.2

【0097】

【表 6】

表-C

分散安定化剤 の具体例	モノマー	マクロモノマー	モノマー/マクロモノマー (wt/wt)
P-16	SMA	AS-6	80/20
P-17	LMA	AS-6	50/50
P-18	2EHMA	AS-6	70/30
P-19	2EHMA	AS-6	50/50
P-20	SMA	AA-6	90/10
P-21	2EHMA	AA-6	90/10
P-22	BMA	AA-6	70/30
P-23	SMA	AA-2	90/10
P-24	2EHMA	AA-2	90/10
P-25	2EHMA	AA-2	80/20

* SMA; ステアリルメタリレート

LMA; ラウリルメタリレート

2EHMA; 2-エチルヘキシルメタリレート

BMA; ブチルメタリレート

AS-6、AA-6、AA-2は東亜合成化学(株)製のメタクリロイル基末端のマクロモノマー、AS-6はスチレン系マクロモノマー(数平均分子量6000)、またAA-6、AA-2はメチルメタリレート系マクロモノマーで数平均分子量それぞれ6000と2000である。

表-Cの分散安定化剤の重量平均分子量は約4~8万であった。

【0098】

本発明で用いられる着色剤を内包した着色樹脂粒子を製造するには、非水溶媒中に表面処理された着色成分を微粒子状に分散させシード粒子とした中で、重合性単量体と分散安定化剤(P)を加えた重合系を、過酸化ベンゾイル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル又はブチルリチウム等の重合開始剤の存在下に重合させればよい。

【0099】

非水溶媒中に表面処理された着色成分を微粒子状に分散させシード粒子とした中に、重合性単量体と分散安定化剤(P)と重合開始剤とを具体的に加えるには

- 1) 重合性単量体と分散安定化剤 (P) と重合開始剤とを非水溶媒中に混合溶解した溶液を滴下する方法、又は一括もしくは分割して添加する方法、
 - 2) 非水溶媒中に着色成分を微粒子状に分散させシード粒子とした中に分散安定化剤 (P) を溶解した溶液を加え、次に重合性単量体と重合開始剤とを滴下、又は一括もしくは分割して添加する方法、
 - 3) 非水溶媒中に着色成分を微粒子状に分散させシード粒子とした中に、重合性単量体、分散安定化剤 (P) 及び重合開始剤を非水溶媒中に混合溶解した溶液の一部を加え分散重合させた後に、残りの重合性単量体、分散安定化剤 (P) 及び重合開始剤の混合物を任意に添加する方法、
 - 4) 非水溶媒中に着色成分を微粒子状に分散させシード粒子とした中に重合性単量体の一部を加えてシード粒子へのモノマー吸収を促進させ、次に残りの重合性単量体、分散安定化剤 (P) 及び重合開始剤を滴下、又は一括もしくは分割して添加する方法
- 等があり、いずれの方法を用いても製造することができる。

【0100】

次に着色剤を内包した着色樹脂粒子を形成する各成分の量について説明する。

シード粒子 (表面処理された着色成分微粒子) と重合性単量体 ((M)、(B)、(A) 及び/又は (L)) の総量との使用割合は、5/95~95/5 質量比が好ましく、より好ましくは 10/90~80/20 質量比である。重合性単量体総量の仕込み量は、非水溶媒 100 質量部に対して 5~80 質量部程度であり、好ましくは 10~50 質量部である。可溶性又はコロイド状に分散している分散安定化剤 (P) は、上記で用いる全単量体 100 質量部に対して 1~100 質量部であり、好ましくは 3~50 質量部である。重合開始剤の量は、全単量体の 0.1~5 モル% が適切である。また、重合温度は 20~180℃ 程度であり、好ましくは 30~120℃ である。反応時間は 1~15 時間が好ましい。

【0101】

反応に用いた非水溶媒中に、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が残存する場合、及び前記したアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒を併用した場合、あるいは重合造粒化される単量体の未反応物が残存する

場合、該溶媒あるいは単量体の沸点以上に加温して留去するか、又は減圧留去することによって除くことが好ましい。

【0102】

以上の如くして製造された非水系着色剤内包樹脂粒子は、着色剤が均一に微粒子分散され、且つ分散液の分散安定性に優れることにより、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インクを提供する。また記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有する。更に、非水系溶媒中で均一に微粒子分散された着色剤を内包する樹脂粒子を容易に得ることができ、荷電極性の制御、荷電の経時安定性に優れたインクジェットプリンタ用油性インク、及びその安価な製造方法を提供する。また、重合性単量体を適切に選択する事により、定着性、荷電性などの機能を顔料内包樹脂粒子に導入することができる特徴を有する。

【0103】

以下の例で、本発明のインク組成物がインクジェットプリンタ用油性インクとして有用な事を示す。インクジェットプリンタとしては、ピエゾ方式及び静電方式のインクジェットプリンタを例にして説明するが、これらの方式に限定されずに、サーマル方式やNTTなどのスリットジェットに代表されるインクジェットプリンタにも適用できる。

【0104】

静電方式のインクジェットプリンタについて更に説明する。

図1及び図2は吐出ヘッドの例を説明する概略図で、図1はライン走査型マルチチャンネルインクジェットヘッドの構成を示す図で、記録ドットに対応した吐出電極の断面を示している。同図においてインク100はポンプを含む循環機構111から、ヘッドブロック101に接続されたインク供給流路112を通して、ヘッド基板102と吐出電極基板103間に供給され、同じくヘッドブロック101に形成されたインク回収流路113を通してインク循環機構111に回収される。この吐出電極基板103は、貫通孔107を有する絶縁性基板104と、この貫通孔107の周囲で記録媒体側に形成されている吐出電極109とから構成されている。一方ヘッド基板102上には凸状インクガイド108が前記貫

通孔 107 の略中心位置に配置されている。この凸状インクガイド 108 はプラスチック樹脂、セラミックスなど絶縁性部材からなり、前記貫通孔 107 と中心が等しくなるように同じ列間隔、ピッチで配置され、所定の方法でヘッド基板 102 上に保持されている。各凸状インクガイド 108 は厚みが一定の平板の先端を三角形あるいは台形状に切り出した形状で、その先端部がインク滴飛翔位置 110 となる。各凸状インクガイド 108 はその先端部からスリット状の溝を形成しても良く、そのスリットの毛細管現象により、インク飛翔位置 110 へのインク供給がスムーズに行われ、記録周波数を向上することが出来る。またインクガイドの任意の表面は必要に応じて導電性を有していても良く、その場合には導電部分は電氣的に浮遊状態とする事によって、吐出電極への少ない電圧印加で有効にインク飛翔位置に電界を形成できる。各凸状インクガイド 108 は、それぞれの貫通孔からほぼ垂直に所定の距離だけインク滴飛翔方向に突きだしている。凸状インクガイド 108 の先端に対向して記録紙である記録媒体 121 が配置され、この記録媒体 121 のヘッド基板 102 と反対側の背面に、記録媒体 121 を案内するプラテンの役割を兼ねる対向電極 122 が配置されている。また、ヘッド基板 102 と吐出電極基板 103 間によって形成される空間の底部には泳動電極 140 が形成されており、これに所定の電圧を印加する事により、インクガイドの吐出位置方向にインク中の荷電粒子を電気泳動させ、吐出の応答性を上げる事が出来る。

【0105】

次に、吐出電極基板 103 の具体的構成例について図 2 を用いて説明する。図 2 は、吐出電極基板 103 を記録媒体 121 側から見た図で、複数個の吐出電極が主走査方向に二列でアレイ状に配列されて、各吐出電極の中心に貫通孔 107 が形成され、この貫通孔 107 の周辺にはそれぞれ個別の吐出電極 109 が形成されている。本例では吐出電極 109 の内径は貫通孔 107 の径より一回り大きく設けられているが、貫通孔 107 の径と同径でも良い。ここでは、絶縁性基板 104 は 25 から 200 μm 程度の厚さのポリイミドからなり、吐出電極 109 は 10 から 100 μm 程度の厚さの銅箔からなり、貫通孔 107 の内径は 150 から 250 μm 程度である。

【0106】

次に、静電方式のインクジェット記録装置の記録動作を説明する。ここでは正荷電したインクを用いた場合を例にとって説明するが、本発明は本例に限定される物ではない。記録時には、インク循環機構111からインク供給流路112を経て供給されたインク100は貫通孔107から凸状インクガイド108の先端のインク飛翔位置110に供給されると共に、一部はインク回収流路113を経てインク循環機構111に回収される。ここで、吐出電極109にはバイアス電圧源123から常時バイアスとして例えば+1.5kVの電圧が与えられ、これに信号電圧源124からの画像信号に応じた信号電圧として例えばON時に+500Vのパルス電圧が吐出電圧109に重畳される。またこの際、泳動電極140は+1.8kVの電圧が印加されている。一方、記録媒体121の背面に設けられた対向電極122は、図のように接地電圧0Vに設定されている。場合によっては記録媒体121側を例えば-1.5kVに帯電させてバイアス電圧としても良い。この場合には、対向電極122表面に絶縁層を設け、記録媒体にコロナチャージャー、スコロトロンチャージャー、固体イオン発生器等により帯電を行い、かつ吐出電極109は例えば接地され、これに信号電圧源124からの画像信号に応じた信号電圧として例えばON時に+500Vのパルス電圧が吐出電圧109に重畳される。またこの際、泳動電極140は+200Vの電圧が印加される。今、吐出電圧109がON状態（500Vが印加された状態）となり、バイアスDC1.5kVに500Vのパルス電圧が重畳された合計2kVの電圧が加わると、凸状電極108先端のインク滴飛翔位置110から、インク滴115が飛び出し、対向電極122方向に引っ張られて、該記録媒体121に向けて飛翔して画像を形成する。なお、飛翔後のインク液滴の飛翔を精密制御し記録媒体上での着弾精度を向上するため、吐出電極と記録媒体間に中間電極を設ける、あるいは吐出電極間に電界干渉抑制用のガード電極を設ける、等の手段がしばしば講じられるが、本例においても必要により好適に使用されることはもちろんである。また、ヘッド基28板102と吐出電極基板103間に多孔質体を設けても良く、この場合にはインクジェットヘッドの移動等によるインク内圧の変化の影響を防止できると共にインク滴吐出後の貫通孔107部へのインク液供給が迅速

に達成される。したがって、インク滴 115 の飛翔が安定化され、記録媒体 121 上に濃度の安定した良好な画像を高速に記録することができる。

【0107】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1

<顔料分散液の調製>

前記分散安定化剤 (P-1) をアイソパー H に加熱溶解して調液した 20% 溶液を、顔料分散剤として用いた。上記顔料分散剤溶液 88.25 質量部と、黒色加工顔料としてロジンエステル樹脂で処理されたマイクロリスブラック C-T (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 17.65 質量部、アイソパー H 29.4 質量部及びガラスビーズ 250 質量部とともにペイントシェイカー (東洋精機 KK) で 30 分間混合した。次にガラスビーズをろ別した後、高速度分散混和機器ダイノミル (商品名; KDL) で回転数 3000 rpm で 3 時間分散した。メディアはガラスビーズ MK-3GX を使用した。分散液中の顔料粒子の体積平均粒径を、超遠心式自動粒度分布測定装置 CAPA 700 (堀場製作所) にて測定した所、 $0.17\mu\text{m}$ と良好に分散されていた。

【0108】

<着色樹脂粒子の調製>

ガラスビーズをろ過した加工顔料分散液のろ液 (固形分 23.3%) 85.8 g を四つ口フラスコに入れ窒素気流下攪拌しながら温度 80°C で 3 時間加熱した。

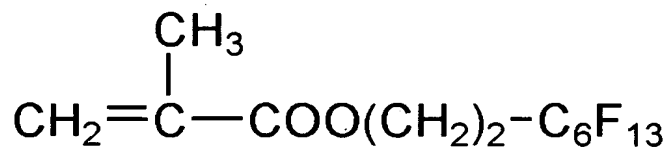
次にこの加工顔料分散液中に、上記の分散安定化剤 (P-1) を粉体で 8 g、メタクリル酸メチル 16.0 g、アクリル酸メチル 22.0 g、下記構造のフッ素含有の置換基を有する単量体 (B-1) 2.0 g 及びアイソパー H 120 g の混合溶液に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1.1 g を加えた溶液をフィード溶液として、滴下速度 $2.5\text{ml}/\text{分}$ で滴下し、その後 3 時間反応させた。滴下開始から約 20 分して発熱が始まり、反応液温度は約 5°C 程上昇した。3 時間反応後に温度を 90°C に上げ 2 時間攪拌し未反応のモノマー

を留去した。冷却後 200 メッシュのナイロン布を通し得られた黒色樹脂粒子分散液は重合率 98% でその平均体積粒子サイズは $0.26 \mu\text{m}$ であった。得られた黒色樹脂粒子分散液は、1 カ月静置保存した後の分散状態も良好であった。

【0109】

【化12】

単量体 (B-1)



【0110】

黒色樹脂粒子分散液を S-800 形電界放射形走査電子顕微鏡（日立電気社製）で観察した所、約 100 nm 程度のマイクロリスブラック顔料粒子が分散重合後には約 180 nm の球形状樹脂粒子に成長しており、滴下モノマーがシード顔料粒子内で吸収され重合していることが判った。

更に黒色粒子分散液を透過形走査電子顕微鏡で観察した所、分散重合後の約 180 nm の球形状着色樹脂粒子の中にはシードの顔料粒子が内包されているのが判った。

以上より、本発明のシード分散重合により生成した着色樹脂粒子は、ロジンエステル樹脂処理された顔料を内部に含有した着色樹脂粒子である事が判る。

【0111】

<インク組成物 (I J-1) の作成>

上記着色樹脂粒子分散液を、溶媒留去により一旦濃縮しアイソパー G にて希釈する事により、粘度は 13 c p（E 型粘度計、温度 25℃ で測定）、表面張力は 23 mN/m（協和界面科学社製の自動表面張力計、温度 25℃ で測定）のインク組成物 (I J-1) を調液した。インクジェット記録装置としてカラーファクシミリ彩遊記 UX-E1CL（シャープ社製）を用い、上記インク組成物 (I J

ー1)を充填して、富士写真フイルムインクジェットペーパーハイグレード専用紙上に描画した所、ノズル詰まりが無く安定に吐出した。得られた描画画像は、滲みがなく、画像濃度1.8の良質で明瞭なものであった。次にフルベタパターンを印字して、印字物を乾燥させた後ベタ部を指で擦ったところ、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が極めて良好で、かなりの期間連続して印刷に使用でき優れた鮮明度の印刷を与えた。

【0112】

実施例2

＜顔料分散物の調製＞

黒色顔料としてカーボンブラック#30（三菱化学社製）100質量部、ポリマー処理の樹脂としてエチレン／ステアリルアクリレート共重合体（95／5モル比）、200質量部をトリオブレンダーで予備粉碎しよく混合した後に、120℃に加熱した三本ロールミルで熔融混練（20分）した。上記の顔料混練物をピンミルで粉碎した。

次に顔料混練物10質量部、アイソパーG65質量部、顔料分散剤として前記の分散安定化剤（P-5）をアイソパーGに加熱溶解して調液した20質量％溶液を25質量部、及び3G-Xガラスビーズ250質量部とともにペイントシェイカー（東洋精機KK）で60分間混合した。次にガラスビーズをろ別した後、高速度分散混和機器ダイノミル（商品名；KDL）で回転数3000rpmで3時間分散した。メディアはガラスビーズMK-3GXを使用した。分散液中の顔料粒子の体積平均粒径を、超遠心式自動粒度分布測定装置CAPA700（堀場製作所）にて測定した所、0.18 μ と良好に分散されていた。

【0113】

＜着色樹脂粒子の調製＞

ガラスビーズをろ過した顔料分散液のろ液（固形分13.0％）230.8gを四つ口フラスコに入れ窒素気流下攪拌しながら温度75℃で1時間加熱した。次にこの顔料分散液中に、実施例1と同様に、分散安定用樹脂（P-1）を粉体で4g、メタクリル酸メチル5.8g、アクリル酸メチル13.2g、ケイ素原

子含有の置換基を有する単量体サイラプレーン FM-0711 (チッソ (株) 製) 1.0 g 及びアイソパー H120 g の混合溶液に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.6 g を加えた溶液をフィード溶液として、一時間で滴下しその後 3 時間反応させた。滴下開始から約 15 分して発熱が始まり、反応液温度は約 4℃程上昇した。3 時間反応後に温度を 90℃に上げ窒素流量を上げながら、2 時間攪拌し未反応のモノマーを留去した。黒色樹脂粒子分散液は重合率 95.5% でその平均体積粒子サイズは 0.23 μm であった。得られた黒色樹脂粒子分散液は、1 カ月静置保存した後の分散状態も良好であった。

【0114】

<インク組成物 (IJ-2) の作成>

上記着色樹脂粒子分散液を、溶媒留去により一旦濃縮しアイソパー G にて希釈する事により、粘度は 13 cp、表面張力は 23 mN/m のインク組成物 (IJ-2) を調製した。インク組成物 (IJ-2) を、実施例 1 と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記 UX-E1CL (シャープ社製) で印刷した所、滲みのない良質の明瞭な印刷を与えた。また実施例 1 と同様にして耐擦過性を調べた所、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0115】

実施例 3

<顔料分散物の調製>

黒色顔料としてカーボンブラック #100 (三菱化学社製) 10 質量部、水 100 質量部をフラッシャーで攪拌後、ポリマー処理の樹脂としてスチレン/ビニルトルエン/ラウリルメタクリレート共重合体 (40/58/2 モル比) の 33% トルエン溶液 60 質量部を、更にフラッシャーに加え攪拌した。次いで、加熱し減圧して水分と溶媒を除去して含水率 1 質量% の黒色塊状物を得た。黒色塊状物を真空乾燥し、水分を完全に除去した後、サンプルミルで粉碎し、0.1~0.01 mm の黒色粉体を得た。実施例 2 において、顔料混練物の代わりに上記黒色粉体を用いた他は、実施例 2 と全く同様に顔料分散を行った。ガラスビーズをろ別した後得られた黒色顔料分散液は、体積平均粒径が 0.15 μm と分散性

は良好であった。

【0116】

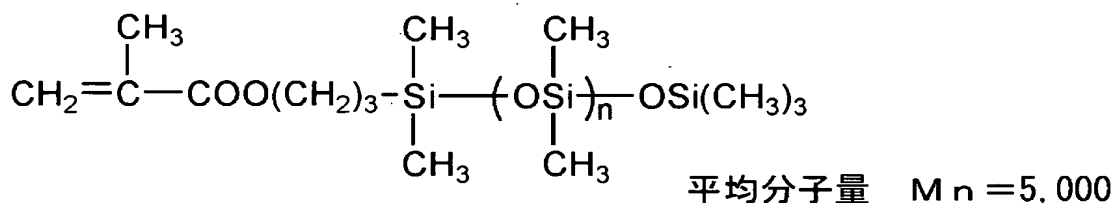
<着色樹脂粒子の調製>

ガラスビーズをろ過した顔料分散液のろ液（固形分 13.0%）をシード粒子として、実施例 2 において、ケイ素原子含有の置換基を有する単量体サイラプレーン FM-0711（チッソ（株）製）の代わりに下記構造のケイ素原子含有の置換基を有する単量体（B-2）を用いて他は、実施例 2 と全く同様にして分散重合を行った。得られた黒色樹脂粒子分散液は重合率 97.0% でその平均体積粒子サイズは 0.20 μm であった。得られた黒色樹脂粒子分散液は、1 カ月静置保存した後の分散状態も良好であった。

【0117】

【化 13】

単量体（B-2）



【0118】

<インク組成物（IJ-3）の作成>

上記顔料樹脂粒子分散液を、粘度は 13 cP、表面張力は 23 mN/m に調製してインク組成物（IJ-3）を得た。インク組成物（IJ-3）を、実施例 1 と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記 UX-E1CL（シャープ社製）で印刷した所、滲みのない良質の明瞭な印刷を与えた。また実施例 1 と同様にして耐擦過性を調べた所、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0119】

比較例 1

<比較用顔料分散液の調製>

青色顔料としてアルカリブルー 5質量部、顔料分散剤としてラウリルメタクリレート／アクリル酸共重合体（組成比 95／5 w t／w t）5質量部とを、アイソパー H 90 質量部及びガラスビーズ 250 質量部とともにペイントシェイカー（東洋精機 K K）で 30 分間混合した。次にガラスビーズをろ別した後、高速度分散混和機器ダイノミル（商品名；K D L）で回転数 3000 r p m で 3 時間分散し分散液中の顔料粒子の体積平均粒径を、超遠心式自動粒度分布測定装置 C A P A 700（堀場製作所）にて測定した所、 $0.13\mu\text{m}$ と良好に分散されていた。

【0120】

<比較用着色樹脂粒子の調製>

ガラスビーズをろ過した顔料分散液のろ液（固形分 9.6%）208.3 g を四つ口フラスコに入れ窒素気流下攪拌しながら溶液温度を 80℃で 3 時間加熱した。次にこの顔料分散液中に、実施例 1 と同様に、分散安定用樹脂（P-1）8 g、メタクリル酸メチル 13.3 g、アクリル酸メチル 26.7 g 及びアイソパー H 120 g の混合溶液に 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）1.1 g を加えた溶液をフィード溶液として、滴下速度 2.5 ml／分で滴下しその後 3 時間反応させた。滴下開始から約 15 分して発熱が始まり、反応液温度は約 5℃程上昇したが、フラスコ壁面に粗大粒子が付着しており、反応後にはフラスコの底に多量の沈殿物がみられた。比較例 1 の着色樹脂粒子は、粗大粒子、沈降物の生成のため、次のインク組成物に供することができなかった。

【0121】

比較例 2～3

実施例 1 において、ロジンエステル樹脂処理された黒色顔料マイクロリスブラック C-T（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）の代わりに、下記のポリマーで処理された青色顔料（C. I. P i g m e n t B l u e 15:3）を用いた他は実施例 1 と全く同様に顔料分散を行った。

【0122】

比較例 2；ホスタコピー C 601（クラリアント社製）

ポリエステルによるポリマー処理

比較例 3 ; カラーテックス A. ブルー A K R (山陽色素社製)

ポリビニルブチラルによるポリマー処理

【0123】

分散後にガラスビーズをろ別し得られた比較例 2 ~ 3 の顔料分散液は、体積平均粒径が比較例 2 で $1.48 \mu\text{m}$ 、比較例 3 で $1.67 \mu\text{m}$ であった。比較例 2 ~ 3 の顔料分散液は、粗大粒子があり経時で沈降物が生成するなど分散性は良好でないため、次のシード重合に供することができなかった。

【0124】

実施例 1 ~ 3 と比較例 1 ~ 3 の結果より、本発明の如くポリマー処理された顔料は、特異的に微細粒子化され良好な分散安定性を有するために、シード分散重合が良好に進行し、そのシード分散重合により生成したポリマー処理された顔料を内部に含有する着色樹脂粒子は、明瞭な印刷画質、極めて優れた耐擦過性、良好な長期分散性等の、良好なインク特性を示すことが判った。

【0125】

実施例 4

＜顔料分散液の調製＞

黒色顔料としてカーボンブラック # 30 (三菱化学社製) 100 質量部、ポリマー処理の樹脂としてメチルメタクリレート / ステアリルメタクリレート共重合体 (9 / 1 モル比) 200 質量部をトリオブレンダーで予備粉碎しよく混合した後に、 120°C に加熱した三本ロールミルで溶融混練 (20 分) した。上記の顔料混練物をピンミルで粉碎した。

次に顔料混練物 10 質量部、アイソパー G 65 質量部、顔料分散剤としてソルブレン 1205 (旭化成社製、スチレン / ブタジエン共重合体) をアイソパー G に加熱溶解して調液した 20 質量 % 溶液を 25 質量部、及び 3 G-X ガラスビーズ 250 質量部とともにペイントシェイカー (東洋精機 K K) で 60 分間混合した。次にガラスビーズをろ別した後、高速度分散混和機器ダイノミル (商品名; K D L) で回転数 3000 rpm で 3 時間分散した。メディアはガラスビーズ M K-3 G X を使用した。分散液中の顔料粒子の体積平均粒径を、超遠心式自動粒

度分布測定装置CAPA700（堀場製作所）にて測定した所、 $0.21\mu\text{m}$ と良好に分散されていた。

【0126】

<着色樹脂粒子の調製>

ガラスビーズをろ過した顔料分散液のろ液（固形分14.0%）214.3gを四つ口フラスコに入れ窒素気流下攪拌しながら温度50℃で1時間加熱した。次にこの加工顔料分散液中に、上記の分散安定化剤（P-1）を粉体で2g、アクリル酸メチル19.6g、フッ素含有の置換基を有する単量体：ライトエステルM4F（共栄社化学（株）製）0.4g及びアイソパーH80gの混合溶液に2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.7gを加えた溶液をフィード溶液として、一時間で滴下しその後3時間反応させた。滴下開始から約20分して発熱が始まり、反応液温度は約5℃程上昇した。3時間反応後に温度を50℃から80℃に上げ窒素流量を上げながら、2時間攪拌し未反応のモノマーを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し得られた黒色樹脂粒子分散液は重合率98%でその平均体積粒子サイズは $0.26\mu\text{m}$ であった。得られた黒色樹脂粒子分散液は、1カ月静置保存した後の分散状態も良好であった。

【0127】

<インク組成物（IJ-4）の作成>

上記着色樹脂粒子分散液を、溶媒留去により一旦濃縮しアイソパーGにて希釈する事により、粘度は13cp、表面張力は23mN/mのインク組成物（IJ-4）を調製した。インク組成物（IJ-4）を、実施例1と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記UX-E1CL（シャープ社製）で印刷した所、滲みのない良質の明瞭な印刷を与えた。また実施例1と同様にして耐擦過性を調べた所、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていることが判った。インク組成物は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0128】

比較例4

<比較用インク組成物（IJR-1）の作成>

実施例 4 で調製した着色樹脂粒子の代わりにシード粒子の顔料分散液を用いた他は、インク組成物 (I J-4) と同様にして、比較用インク組成物 (I J R-1) を作成した。インクの粘度は 12 c p、表面張力は 23 d y n e / c m であった。比較用インク組成物 (I J R-1) を、実施例 1 と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記 U X-E 1 C L (シャープ社製) で印刷した所、滲みのない印刷を与えたものの、ベタ画像部を指で擦ると簡単に画像部が取れてしまい、耐擦過性が極めて悪い事が判った。更に、得られた印刷画像部を指で擦って取れないようにするには、印刷記録体を 120℃ 以上に加熱定着する必要がある事が判った。

【0129】

本発明のインク組成物 (I J-4) と比較用インク組成物 (I J R-1) の実験結果より、本発明の如くポリマー処理された顔料をシード粒子として、シード分散重合により、低軟化性の樹脂で被覆された着色樹脂粒子は、明瞭な印刷画質、良好な易定着性、極めて優れた耐擦過性、良好な長期分散性等の、良好なインク特性を示すことが判った。

【0130】

実施例 5

<顔料分散物の調製>

実施例 1 において、黒色顔料マイクロリスブルー C-T (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) の代わりに、黄色顔料マイクロリスイエロー 3 R-T (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) を用いた他は実施例 1 と全く同様に顔料分散を行った。ガラスビーズをろ別した後得られた黄色顔料の分散液は、体積平均粒径が 0.22 μm と分散性は良好であった。

【0131】

<着色樹脂粒子の調製>

黄色顔料の分散液 (固形分 20.0%) 100 g を四つ口フラスコに入れ窒素気流下攪拌しながら温度 80℃ で 2 時間加熱した。実施例 1 において、分散安定化剤 (P-5) を粉体で 6 g、メタクリル酸メチル 8.0 g、アクリル酸メチル 13.2 g、ケイ素原子含有の置換基を有する単量体：サイラプレーン TM-0

701 (チッソ (株) 製) 1.0 g、メタクリル酸 2- (ジエチルアミノ) エチル 1.0 g 及びアイソパー H 80 g の混合溶液に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.56 g を加えた溶液をフィード溶液として、滴下速度 2.0 ml/分で滴下し 3 時間反応させた他は、実施例 1 と全く同一の反応操作を行った。反応液温度は約 4℃程上昇した。得られた黄色樹脂分散液は、重合率 97%、平均体積粒子サイズは 0.30 μ m であり、1 カ月静置保存した後の分散状態も良好であった。

【0132】

<インク組成物 (IJ-5) の作成>

黄色樹脂粒子分散液をアイソパー G で樹脂粒子成分が 6.0% になる様希釈した。次いで荷電調節剤としてオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体を、0.01 g/アイソパー G 1 リットルになる様添加してインク組成物 (IJ-5) を調液した。インク組成物 (IJ-5) の荷電量の測定を、特公昭 64-696 号に記載の現像特性装置 (印加電圧 500 V、印加した電極の背面に誘起された電圧の時間変化の初期値を測定) で行った。インク組成物 (IJ-5) は全体荷電が 278 mV、黄色樹脂粒子の荷電が 222 mV と明瞭な正荷電性を示し、一ヵ月後の荷電量の変化も殆ど無く極めて安定している事が判った。また、その荷電量は荷電調節剤の量により容易に制御できる事が判った。

【0133】

比較例 5

<比較用インク組成物 (IJR-2) の作成>

実施例 5 において、シード粒子である黄色顔料分散物をインク組成物 (IJ-5) と同様にインク化して比較用インク組成物 (IJR-2) を作成した。比較用インク組成物 (IJR-2) の荷電量を測定したところ、荷電極性は負荷電で、全体荷電が 95 mV、黄色顔料粒子の荷電が 15 mV であった。

実施例 6 と比較例 5 より、シード粒子の黄色顔料マイクロリスイエロー 3 R-T (比較用インク組成物 (IJR-2)) の荷電極性はもともと負荷電であるが、シード分散重合により樹脂被覆した本発明の着色樹脂粒子 (インク組成物 (IJ-5)) は、荷電極性が明瞭な正荷電を示し、その荷電量も荷電調節剤の量に

より容易に制御できる事が判る。即ち、もともとの顔料の荷電極性に依らず、シード分散重合により顔料表面を樹脂被覆する事により、荷電極性（適切に荷電調節剤を選択して）、荷電量を自由に制御できることが判る。

【0134】

<画像描画性>

インクジェット装置として、図1に示すヘッド構造の100dpi 64チャンネルの静電式インクジェットヘッドを使用し、インク組成物IJ-5をインクタンクに充填した。エアーポンプ吸引により記録媒体であるコート記録紙表面の埃除去を行った後、吐出ヘッドを描画位置までコート記録紙に近づけ、描画解像度600dpiでインクを吐出し描画した。この際、パルス電圧を調節してドット径15 μ mから60 μ mの範囲で16段階でドット面積を変化させながら描画した。描画画像は滲みのない満足し得る濃度の良質の明瞭な画像を与えた。インクヘッドからの吐出安定性も良好で、詰まりを生じる事が無く、画像描画でも安定したドット形状の印字ができた。また実施例1と同様にして耐擦過性を調べた所、目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていた。インク組成物（IJ-5）は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0135】

一方、比較用インク組成物（IJR-2）を用い、吐出ヘッドに印加するパルス電圧を負極性にして上記と同様に描画した所、描画画像は滲みがひどく画像濃度も低いものであった。また、吐出不良が発生したために、画像欠落が見られ満足する画像が得られなかった。

以上の結果より、本発明のシード分散重合により樹脂被覆した顔料樹脂粒子（インク組成物（IJ-5））が、明瞭な正荷電と十分な荷電量も有するために、静電式インクジェット装置において、明瞭な印刷画質、良好な吐出安定性、極めて優れた耐擦過性、良好な長期分散性等の、良好なインク特性を示すことが判った。

【0136】

実施例7～20

<顔料分散液の調製>

実施例 1 において、顔料分散剤として分散安定化剤 (P-1) の代わりに前記分散安定化剤 (P-21) を加工顔料に対して 50 質量% 用い、また黒色加工顔料マイクロリスブラック C-T の代わりに、青色加工顔料マイクロリスブルー 4 G-T (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) を用いた他は実施例 1 と全く同様に顔料分散を行った。ガラスビーズをろ別した後得られた顔料分散液は、体積平均粒径は $0.16 \mu\text{m}$ で分散性は良好であった。この青色顔料分散液を用いてシード分散重合を行い着色樹脂粒子、インク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) をそれぞれ作成した。

【0137】

<着色樹脂粒子の調製>

実施例 1 において、青色加工顔料分散液 (固形分 19.1%) 157.5 g を用い、下記の表-D に記載の分散安定化剤 (P) を粉体で 8 g、重合性単量体を 40 g、アイソパー G を 80 g、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を重合性単量体の 1 モル% 加えた溶液をフィード溶液と 2 時間で滴下して他は、実施例 1 と全く同一の反応操作を行った。反応液温度はそれぞれ約 3 ~ 8℃ 程上昇した。得られた青色粒子分散液 7 ~ 20 は、重合率が約 90 ~ 98 % であり、その平均体積粒子サイズは $0.20 \sim 0.28 \mu\text{m}$ であった。また青色粒子分散液 7 ~ 20 は、1 カ月静置保存した後の分散状態もそれぞれ良好であった。

【0138】

<インク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) の調製>

上記で調製した各着色樹脂粒子分散液を、それぞれ粘度は 12 ~ 14 cP、表面張力は 22 ~ 24 mN/m に調整してインク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) を得た。インク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) を、実施例 1 と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記 UX-E1CL (シャープ社製) で印刷した所、インク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) は、滲みのない満足し得る濃度の良質の明瞭な印刷を与え、また目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていた。また、インク組成物 (IJ-7) ~ (IJ-20) は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0139】

【表7】

表-D

実施例	重合性単量体成分			分散安定化剤
	(A)	(A)	(B) 及び/又は (C)	
7	メタクリル酸メチル 20.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-4
8	メタクリル酸メチル 23.0 g	アクリル酸エチル 15.0 g	サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-10
9	メタクリル酸メチル 29.0 g	アクリル酸ブチル 9.0 g	サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-15
10	メタクリル酸エチル 25.0 g	アクリル酸メチル 13.0 g	サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-6
11	メタクリル酸メチル 20.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	サイラブレン TM-0701 2.0 g	P-12
12	メタクリル酸メチル 20.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	ライトエステル M4F 2.0 g	P-13
13	メタクリル酸メチル 20.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	ライトエステル M6F 2.0 g	P-19
14	メタクリル酸メチル 18.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	DMAEMA 2.0 g サイラブレン FM-0721 2.0 g	P-21
15	メタクリル酸メチル 17.0 g	アクリル酸メチル 17.0 g	DMAEMA 4.0 g サイラブレン FM-0721 2.0 g	P-24
16	メタクリル酸メチル 18.5 g	アクリル酸メチル 18.5 g	DEAPMA 2.0 g サイラブレン FM-0721 2.0 g	P-2
17	メタクリル酸メチル 18.5 g	アクリル酸メチル 18.5 g	DMAEMA 2.0 g サイラブレン FM-0721 2.0 g	P-16
18	—	アクリル酸メチル 38.0 g	サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-1
19	メタクリル酸メチル 18.1 g	アクリル酸メチル 15.5 g	スチレン 4.4 g サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-12
20	メタクリル酸メチル 18.0 g	アクリル酸メチル 18.0 g	ビニルトルエン 2.0 g サイラブレン FM-0711 2.0 g	P-2

DMAEMA: メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル

DEAEMA: メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル

DEAPMA: メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)プロピル

【0140】

実施例 21

<顔料分散液及び着色樹脂粒子の調製>

実施例 7 の青色加工顔料分散液を用いて以下のシード分散重合を行い着色樹脂粒子を調製した。

実施例 1 において、青色加工顔料分散液（固形分 19.1%）157.5 g を用い、下記構造の分散安定化剤（P-26）を粉体で 8 g、メタクリル酸エチル 20.0 g、アクリル酸メチル 20.0 g、アイソパー G を 80 g、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を重合性単量体の 1 モル% 加えた溶液をフィード溶液として 2 時間で滴下して他は、実施例 1 と全く同一の反応操作を行った。反応液温度はそれぞれ約 4℃ 程上昇した。得られた青色樹脂粒子分散液 21 は、重合率が約 93% であり、その平均体積粒子サイズは 0.25 μm であった。また青色樹脂粒子分散液は、1 カ月静置保存した後の分散状態もそれぞれ良好であった。

【0141】

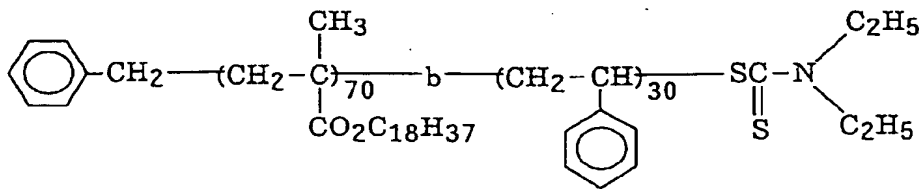
（分散安定化剤（P-26）の製造）

オクタデシルメタクリレート 70 g、ベンジル N, N-ジエチルジチオカーバメート 2.0 g の混合物を、窒素気流下に容器に密閉し、温度 60℃ に加温した。これに 400 W の高圧水銀灯で 10 cm の距離からガラスフィルターを通して、10 時間光照射し重合した。これにスチレンモノマー 30 g 及びメチルエチルケトン 180 g を加えた後、窒素置換し再び 10 時間光照射した。得られた反応混合物をメタノール 3 リットル中に再沈・補棄し減圧乾燥して、収量 78.0 g で重量平均分子量 90,000 の重合体である分散安定化剤（P-26）を得た。

【0142】

【化 14】

分散安定化剤（P-26）



【0143】

<インク組成物 (I J-21) の作成>

上記着色樹脂粒子分散液を、粘度は 12 c p、表面張力は 24 mN/m にそれぞれ調整してインク組成物 (I J-21) を得た。

【0144】

インク組成物 (I J-21) を、実施例 1 と同様にしてカラーファクシミリ彩遊記 U X-E 1 C L (シャープ社製) で印刷した所、インク組成物 (I J-21) は、滲みのない満足し得る濃度の良質の明瞭な印刷を与え、また目視で地汚れが全くなく極めて耐擦過性に優れていた。また、インク組成物 (I J-21) は、長期に保存しても沈降凝集が見られず分散性が良好であった。

【0145】

実施例 22

実施例 5 で得られたインク組成物 (I J-5) を電子写真用液体現像剤として、リコー製湿式複写機 D T-2500 を用いて印字テストしたところ、十分な画像濃度と良好な定着性を有する画像が得られた。

また、この電子写真用液体現像剤は荷電の経時変化が極めて少なく、再分散性、保存安定性に優れるものであった。

【0146】

【発明の効果】

ポリマー処理された着色剤をシード粒子として、非水溶媒中で、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する単量体を含む重合性単量体をシード分散重合により得られる、樹脂で被覆された本発明の着色剤内包樹脂粒子を含有するインク組成物により、着色剤が均一に微粒子分散され、且つ着色剤分散液の分散安定性に優れるインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。また、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性の高いインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。更に記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れており、且つ高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インクを提供できる。また、分散安定性、耐擦過性に優れると共に、荷電極性の制御や荷電の経時安定性にも優れた静電方式インクジェットプリンタ用油性インク、及び電子写真用液体現像剤を提供する事ができる。更に上記の特徴を有する、均一に

微粒子分散された顔料を内包する樹脂粒子からなるインクジェットプリンタ用インクを得るための製造方法を提供できる。

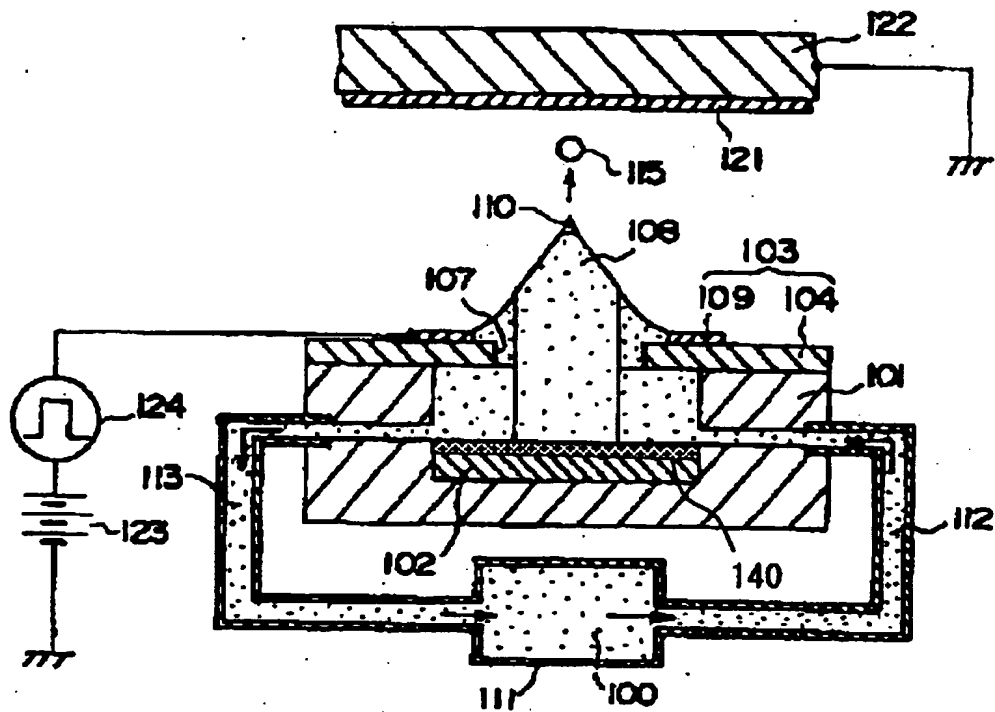
【図面の簡単な説明】

【図 1】 ライン走査型マルチチャンネルインクジェットヘッドの構成例を示し、記録ドットに対応した吐出電極の断面を示す図である。

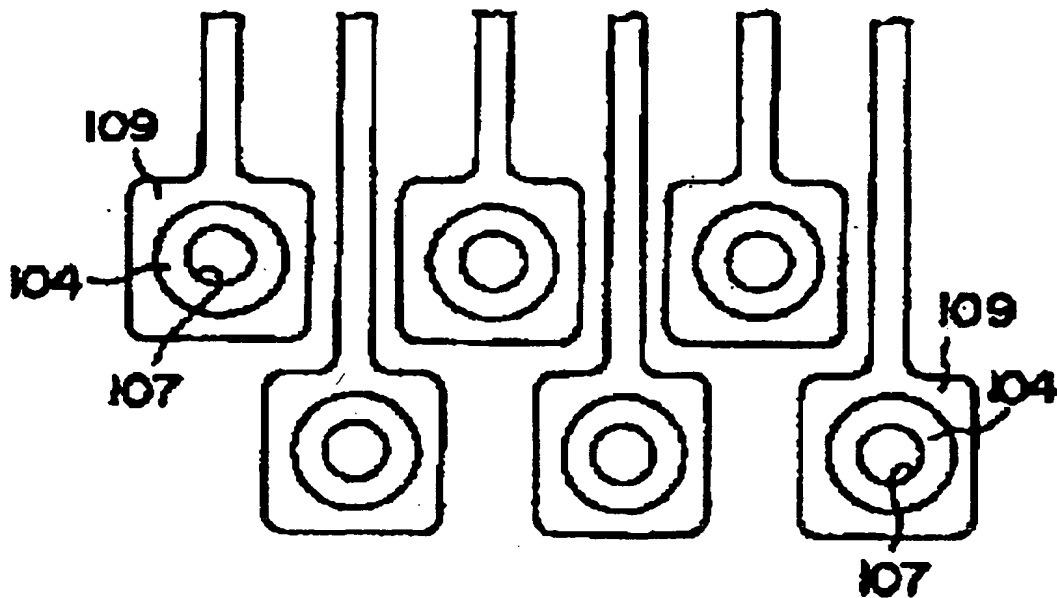
【図 2】 吐出電極板を記録媒体側から見た図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着色剤が均一に微粒子分散され、且つ着色剤分散液の分散安定性に優れ、ノズル部での目詰まりが起きない吐出安定性が高く、更に記録紙上での乾燥性、記録画像の耐水性、耐光性に優れ、高度の耐擦過性を有するインクジェットプリンタ用油性インクを提供する。分散安定性、耐擦過性に優れ、荷電極性の制御や荷電の経時安定性も優れた静電方式インクジェットプリンタ用油性インク及び電子写真用液体现像剤を提供する。

【解決手段】 非水溶媒中で、着色剤を表面処理した着色成分を該非水溶媒中に微粒子状に分散して得た着色成分微粒子をシード粒子として、一官能性重合性単量体（A）、ケイ素原子及び／又はフッ素原子含有の置換基を有する、上記単量体（A）と共重合可能な一官能性単量体（B）、及び非水溶媒中に可溶な分散安定化剤（P）を加えた分散液を、重合開始剤の存在下に分散重合させて着色樹脂粒子を製造し、インクジェットプリンタ用油性インク組成物又は電子写真用液体现像剤とする。

【選択図】 なし

特願 2002-190495

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.